

Hydroformylierung von 1-Octen in Mikroemulsion

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Jörg Andreas Kupka
aus Hamburg

1. Referent: Professor Dr. Adrian Schumpe
2. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop
eingereicht am: 08.09.2006
mündliche Prüfung (Disputation) am: 14.12.2006
Druckjahr 2007

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

C. MIYAGAWA; J. KUPKA; A. SCHUMPE: Rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-Octen in micro-emulsions and micellar media, *J. Mol. Catal. A: Chemical*. **234** (2005) 9

Tagungsbeiträge

C. MIYAGAWA; J. KUPKA; A. SCHUMPE: Hydroformylierung von 1-Octen in Mikroemulsion. (Poster) XXXIV. Dechema Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2001)

J. KUPKA; A. SCHUMPE: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in Mikroemulsionen. (Poster) XXXVIII. Dechema Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2005)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die durch Rat oder Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe für die Anregung zu dieser Arbeit und die wohlwollende Unterstützung und Förderung während unserer Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop danke ich für die Übernahme des zweiten Referats.

Dr. Christian Miyagawa danke ich für die Einführung in die Thematik und die Unterstützung vor allem in der Anfangszeit der Dissertation.

Den gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Schumpe, Dr. Eberhard Rischbieter, Dr. Aydin Kaya, Uwe Jordan, Oliver Lorenz, Marius Rosu, Adrian Dobre, Kristin Voiges und Claudia Grote danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre sowie für die stete Diskussionsbereitschaft.

Für die Unterstützung beim Aufbau der Messapparatur danke ich Herrn Rolf Harrendorf. Ferner möchte ich mich bei Frau Birgit Niehoegen für die zahlreichen AAS-Messungen bedanken.

Für die Bereitstellung der Tenside und des Liganden bedanke ich mich bei der BASF AG und der Celanese AG.

1	EINLEITUNG	1
2	DIE HYDROFORMYLIERUNG.....	4
2.1	Industrielle Bedeutung	4
2.2	Katalysatormetall	6
2.3	Mechanismen der Hydroformylierung	7
2.3.1	Unmodifizierte Cobaltkatalyse	8
2.3.2	Phosphinmodifizierte Cobaltkatalyse	11
2.3.3	Phosphinmodifizierte Rhodiumkatalyse	13
2.3.4	Wasserlösliche Rhodiumkatalysatoren	17
2.3.5	Vergleich der Prozesse	20
2.4	Kinetik	21
2.5	Katalysatordeaktivierung	23
2.6	Höhermolekulare Olefine	24
2.6.1	Mechanische Vergrößerung der Oberfläche	25
2.6.2	Immobilisierung des Rhodiums auf feste Träger	26
2.6.3	Einsatz von amphiphilen Liganden	27
2.6.4	Nicht-wässrige Systeme	28
2.6.5	Einsatz von amphiphilen Zusätzen	29
3	MIKROEMULSIONEN.....	30
3.1	Phasenverhalten von Mikroemulsionen	31
3.2	Charakterisierung des Phasenverhaltens	37
3.3	Domänengröße	39
3.4	Parameterverhalten bei Phaseninversion	40
3.5	Hydroformylierung in Mikroemulsion	44
4	MATERIAL UND METHODEN	45
4.1	Chemikalien	45
4.2	Bestimmung des Phasenverhaltens	46
4.2.1	Aufbau der Versuchsanordnung	46
4.2.2	Versuchsdurchführung	47
4.3	Hydroformylierungsversuche	47
4.3.1	Aufbau der Versuchsanordnung	47
4.3.2	Vorbereitung der wässrigen Katalysatorlösung	49
4.3.3	Vorbereitung der organischen Katalysatorlösung	49
4.3.4	Versuchsdurchführung der Hydroformylierung	49

4.4	Auswertung und Analyse	51
4.4.1	Analyse des Druckverlaufs	51
4.4.2	Gaschromatographie	52
4.5	Reproduzierbarkeit	53
4.5.1	Vorbehandlung des Olefins	54
4.5.2	Vorbehandlung des Katalysators	56
4.5.3	Vorbehandlung des Tensids	61
4.5.4	Versuche zur Reproduzierbarkeit	61
5	ERGEBNISSE ZUM PHASENVERHALTEN	63
5.1	Einfluss des Öl/Wasser-Verhältnisses α	63
5.2	Einfluss des Tensids	68
5.3	Einfluss des Öls	70
5.4	Veränderung des Phasenverhaltens während der Reaktion	71
5.5	Isotroper Kanal bei konstantem γ	74
5.6	Phasenvolumina	75
6	ERGEBNISSE DER HYDROFORMYLIERUNGSVERSUCHE	77
6.1	Vergleich mit tensidfreien und mit homogenen Reaktionen	79
6.2	Einfluss der Rührerdrehzahl	82
6.3	Einfluss des Drucks	85
6.4	Einfluss des Phasenzustandes	86
6.4.1	Variation der Tensidkonzentration und der Temperatur	87
6.4.2	Einfluss des Öl/Wasser-Verhältnisses	92
6.4.3	Einfluss der hydrophilen Kette des Tensids	99
6.4.4	Modellierung	105
6.5	Einfluss des Katalysators	111
6.6	Selektivität	119
6.6.1	Selektivität bei einphasiger Reaktionsführung	119
6.6.2	Selektivität bei zweiphasiger Reaktionsführung ohne Tensid	122
6.6.3	Selektivität bei zweiphasiger Reaktionsführung mit Tensid	125
7	ZUSAMMENFASSUNG	137
8	LITERATUR	140
9	ANHANG	125

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen:

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
$c_{\mu c}$	kritische Mikroemulsions-Bildungskonzentration
DEHP	2-Ethyl-hexylphthalat
DINP	Di-iso-Nonylphthalat
GC	Gaschromatograph
HLB	hydrophile lipophile Balance
INA	Iso-nonanol
O/W	Öl-in-Wasser
PIT	Phaseninversionstemperatur
ppm	parts per million
RhClCOD	Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)
SHOP	Shell Higher Olefin Process
TOF	Turn-Over-Frequency
TOF_0	Anfangswert der TOF
TPP	Triphenylphosphin
TPPTS	Triphenylphosphin-Trinatriumsulfonat
W/O	Wasser-in-Öl

Symbole:

1	einphasige Mikroemulsion	-
$\bar{2}$	zweiphasige Mikroemulsion mit wässriger Überschussphase	-
$\underline{2}$	zweiphasige Mikroemulsion mit organischer Überschussphase	-
3	dreiphasige Mikroemulsion	-
A	Grenzfläche	m^2
a_c	Flächenbedarf eines Tensidmoleküls	m^2
c	Konzentration	$mol\ L^{-1}$
C	Temperaturkoeffizient der mittleren Krümmung	$K^{-1}\ m^{-1}$
c_i	orthogonale Hauptkrümmung	m^{-1}
E_A	Aktivierungsenergie	$kJ\ mol^{-1}$
H	mittlere Krümmung	m^{-1}
K	Gauss'sche Krümmung	m^{-2}
k	Stoßfaktor	sec^{-1}

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

k_B	Boltzmannkonstante	$J K^{-1}$
k_{1a}	volumenspezifische Stoffübergangszahl	sec^{-1}
l_{70}	tensidspezifische Konstante	
L_{70}	tensidspezifische Konstante	
m	Masse	kg
n	Anzahl	mol
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol h^{-1}$
R	allgemeine Gaskonstante	$J K^{-1} mol^{-1}$
r_i	Hauptkrümmungsradius	m
T	Temperatur	$^{\circ}C$
T_o	obere Temperatur des Phasenfeldes	$^{\circ}C$
T_u	untere Temperatur des Phasenfeldes	$^{\circ}C$
\bar{T}	Phaseninversionstemperatur	$^{\circ}C$
v_c	Volumen eines Tensidmoleküls	m^3
X_{GC}	Umsatz (mit dem GC ermittelt)	-
Y_{Dr}	Ausbeute (durch den Gasverbrauch ermittelt)	-
Y_{GC}	Ausbeute (mit dem GC ermittelt)	-
S	Selektivität	-
\tilde{x}	Inversionspunkt	-

griechische Symbole:

α	Massenanteil des Öls (bezüglich Öl+Wasser)	Gew.-%
ϕ	Volumenanteil des Öls (bezüglich Öl+Wasser)	Vol.-%
ϕ_c	Volumenanteil des Tensids	Vol.-%
γ	Massenanteil des Tensids	Gew.-%
γ_0	minimale Tensidkonzentration zur Bildung einer Mikroemulsion	Gew.-%
$\bar{\gamma}$	Tensidkonzentration am Inversionspunkt	Gew.-%
κ	biegeelastische Konstante	-
σ	Grenzflächenspannung	$N m^{-1}$
σ_{ab}	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl	$N m^{-1}$
σ_{ac}	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Tensid	$N m^{-1}$
σ_{bc}	Grenzflächenspannung zwischen Öl und Tensid	$N m^{-1}$
ξ	mittlere Domänengröße	m

1 Einleitung

Die homogen katalysierte Hydroformylierung ist ein bedeutendes Verfahren zur Herstellung von Aldehyden. Die Reaktion eines Olefins mit Synthesegas führt zu dem um ein Kohlenstoffglied verlängerten Produkt (Abb. 1.1). Man bezeichnet dieses Syntheseprinzip auch als Oxo-Reaktion und fasst die Aldehyde und ihre Folgeprodukte als Oxo-Produkte zusammen. Abhängig davon wo die Addition des Kohlenmonoxids an der Doppelbindung erfolgt, können zwei verschiedene Aldehyde entstehen: das lineare n-Produkt oder das verzweigte iso-Produkt. In den meisten Fällen ist der n-Aldehyd wünschenswerter.

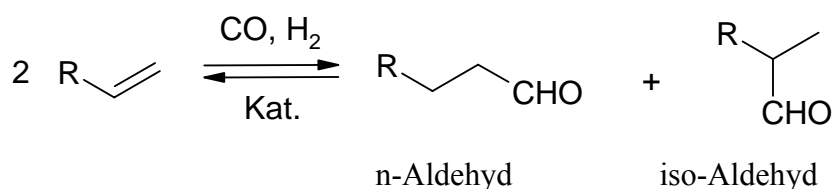


Abb. 1.1: Reaktionsgleichung der Hydroformylierung

Die Hydroformylierung ist eine im höchsten Maße atomökonomische Reaktion, da alle eingesetzten Edukte direkt ins Produkt umgewandelt werden. 1997 betrug die weltweite Produktion ca. 8 Mio. Jahrestonnen Oxoprodukte (PROTZMANN & WIESE 1997). Damit ist die Hydroformylierung das wichtigste homogen-katalytische Verfahren. Das Hauptprodukt der Hydroformylierung ist n-Butanal (66%). An höheren Olefinen im Bereich C₅-C₁₃ werden 1,8 Mio. Jahrestonnen, entsprechend einem Anteil von ca. 25 % der Gesamtproduktion umgesetzt.

Anwendung finden die Butanale vor allem als Lösemittel oder Weichmacher für Kunststoffe. Hierfür wird das Butanal zum Di-2-Ethylhexyl-phthalat (DEHP) umgesetzt. Über 60% des PVC werden mit diesem Weichmacher versetzt (BAHRMANN & HAHN 2002). Höhermolekulare Aldehyde werden ebenfalls als Weichmacher eingesetzt, aber auch als wichtige Einsatzprodukte zur Herstellung von Tensiden und Textilhilfsmitteln (WEISSERMEL & ARPE 1998).

Darüber hinaus ist die Hydroformylierung auch ein wichtiger Zwischenschritt in der Produktion von Lösemitteln, Farbstoffen, Duftstoffen, pharmazeutischen Vorprodukten und der Vitamin A Synthese.

Ab 1970 wurde Cobalt als Katalysatormetall vom wesentlich aktiveren Rhodium verdrängt, allerdings beinhalten die rhodiumbasierenden Verfahren komplizierte Vorgänge zur Katalysatorrückgewinnung. Das grundlegende Problem der ökonomischen Katalysatorrückführung wurde erst durch die Einführung des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahrens (RCH/RP) gelöst.

Der 1984 bei der Ruhrchemie AG in Oberhausen eingeführte RCH/RP-Prozess arbeitet nicht rein homogen katalysiert, sondern in einem flüssig-flüssig-Zweiphasensystem, wobei das Edukt in organischer Phase vorliegt, und der Katalysator in einer nicht mischbaren, wässrigen Phase gelöst ist. Die Immobilisierung des Katalysators in einer zweiten Phase wirkt sich als Heterogenisierung aus. Damit verknüpfen sich die Vorteile der Homogenkatalyse, milde Reaktionsbedingungen und hohe Aktivitäten und Selektivitäten, mit denen der heterogenen Katalyse, hohe Standzeiten und einfache Katalysatorrückgewinnung (WIEBUS & CORNILS 1994). Das Verfahren der Zweiphasenkatalyse ist allerdings nur bei niederen Olefinen einsetzbar. Bei höheren Olefinen verhindern geringere Wasserlöslichkeiten und schlechtere Reaktivitäten den wirtschaftlichen Einsatz (BAHRMANN & BOGDANOVIC 1998; CORNILS et al. 1998).

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Ansätze verfolgt, um auch höhere Olefine zweiphasenkatalytisch hydroformylieren zu können. Der Katalysator wurde auf verschiedenen Wegen an einem festen Träger immobilisiert, das Wasser kann gegen fluorige Phasen, überkritisches CO₂ oder ionische Lösemittel ausgetauscht werden, oder die Grenzfläche kann durch die Zugabe amphiphiler Substanzen vergrößert werden.

Eine Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen steigert die Reaktivität deutlich. Wählt man ein geeignetes Tensid, kann sogar eine Mikroemulsion erreicht werden. Sie unterscheidet sich von einer Emulsion durch ihre thermodynamische Stabilität und wesentlich kleinere Grenzflächenspannung. Die Folge ist eine noch größere Erhöhung der Phasengrenzfläche als bei einer Emulsion. Zusätzlich ist das Lösungsverhalten der Mikroemulsion temperaturabhängig, so dass Reaktion und Phasentrennung in zwei unterschiedlichen Zuständen stattfinden können.

Ziel dieser Promotionsarbeit ist es, bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung höhermolekularer Olefine nach dem zweiphasigem RCH/RP-Verfahren in einer Mikroemulsion hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Die Wiederverwendbarkeit des Katalysators muss dabei gewährleistet werden. Der Einfluss des Tensids, und verschiedener anderer Parameter im mizellaren System, auf die Aktivität und Selektivität werden untersucht und mit homogenen und tensidfreien Umgebungen verglichen. Es wird darauf geachtet, unter

möglichst anwendungsnahen Konditionen zu arbeiten. Das verwendete Tensid ist nur von technischer Reinheit und kommerziell günstig zu erhalten, auch ist zur Bildung der Mikroemulsion kein weiteres Cotensid nötig. Auf weitere Lösungsmittel wird verzichtet, weil dies eine Senkung der Raum-Zeit-Ausbeute bedeutet. Ebenso wird als Ligand nur das industriell gut eingeführte und verfügbare Triphenylphosphin-trisulfonat (TPPTS) verwendet.

2 Die Hydroformylierung

2.1 Industrielle Bedeutung

Die Hydroformylierung kann mit einer Vielzahl von gradkettigen und verzweigten Olefinen mit end- oder innerständigen Doppelbindungen durchgeführt werden. Praktische Bedeutung als Einsatzprodukte haben Olefine mit zwei bis etwa zwanzig C-Atomen (WEISSERMEL & ARPE 1998). Als Primärprodukte entstehen Aldehyde, welche als Endprodukte aber wenig Bedeutung haben. Sie sind jedoch eine wichtige Zwischenstufe zur Herstellung einer weiten Produktpalette, die in Abb. 2.1 dargestellt ist. So dienen sie zur Produktion von Oxo-Alkoholen, Oxo-Carbonsäuren, Aldolkondensationsprodukten, und sie bilden die Grundlage für viele andere Synthesen.

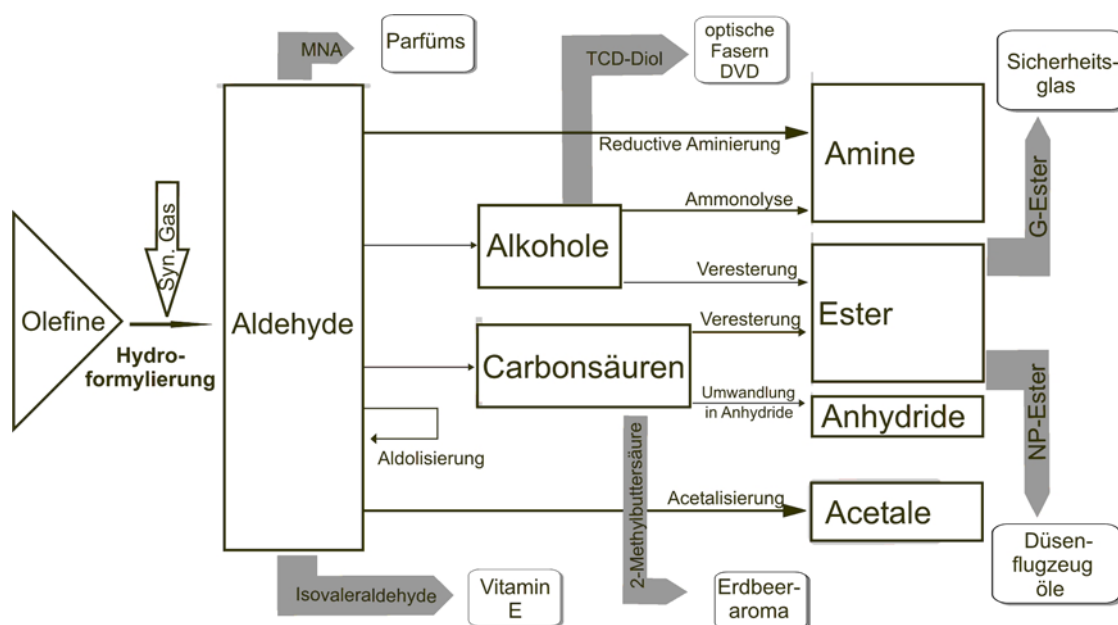


Abb. 2.1: Vereinfachter Stammbaum der Oxo-Produkte (HERRMANN 2002)

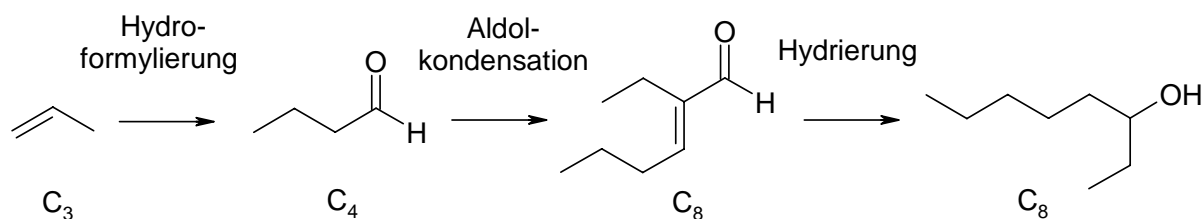
Die größten Produktmengen der Oxo-Synthese sind Weichmacher für die Kunststoffindustrie und Waschalkohole für die Waschmittelindustrie. Nebenanwendungen finden sich bei den Duftstoffen, Farbstoffen, Pharmazeutika und Agrochemikalien. Die Gesamtkapazität der Oxo-Produkte beläuft sich auf ca. 8 Millionen Jahrestonnen (PROTZMANN & WIESE 1997)

Die Eduktverteilung der Hydroformylierung ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Hauptsächlich handelt es sich dabei um terminale Olefine (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996).

Tabelle 2.1: Eduktverteilung der Hydroformylierung

C ₂	C ₃	C ₄ -C ₁₉	> C ₁₂
2%	73%	19%	6%

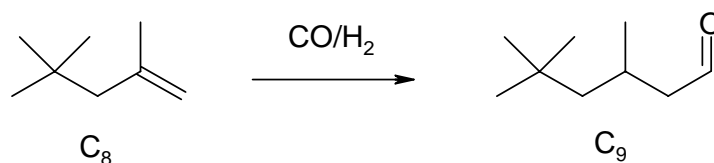
n-Butanal wird größtenteils weiter zu n-Butanol und 2-Ethylhexanol umgesetzt (Abb. 2.2) und dann zu 2-Ethylhexyl-phthalaten (DEHP) verestert. Über 60% des PVC werden mit diesem Weichmacher behandelt (BAHRMANN & HAHN 2002).


Abb. 2.2: Umsetzung des Propens zum 2-Ethylhexanol

Die höhermolekularen Aldehyde werden größtenteils zu Alkoholen hydriert, wo sie als Lösemittel oder ebenfalls in der Weichmacherproduktion Anwendung finden. Darüber hinaus sind sie wichtige Vorstufen zur Produktion von Carbonsäuren, Aminen und Aminosäuren. Die Produkte werden als Agrochemikalien, Pharmazeutika, Desinfektionsmittel, Farbstoffe und Duftstoffe verwendet (BAHRMANN & HAHN 2002).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich 1-Octen als Modellolefin für die höhermolekularen Olefine verwendet. Das Produkt Nonanal, oder auch Pelargonaldehyd genannt, kommt in vielen natürlichen Ölen vor, wie beispielsweise Zitronengras-, Zitrus- oder Rosenöl. Eingesetzt wird es als Grundstoff für Weichmacher und in der Parfümindustrie. iso-Nonanal ist ein antimikrobieller Wirkstoff und wird in der Synthese von Farbstoffen eingesetzt.

Die meisten C₉-Aldehyde entstehen durch Hydroformylierung von C₈-Isomerengemischen (Abb. 2.3), welche durch Dimerisierung von iso-Buten erzeugt werden. Das Hydroformylierungsprodukt enthält über 95% 3,5,5-Trimethylhexanal (KOHLPAINTNER et al. 2002).


Abb. 2.3: Hydroformylierung von Di-iso-Buten

Das durch Hydrierung des iso-Nonanals entstehende iso-Nonanol (INA) hat eine starke Marktbedeutung. 2002 errichtete die OXENO Olefinchemie GmbH in Marl eine neue Anlage zur Produktion von iso-Nonanol. Die Gesamtkapazität der OXENO liegt damit bei 340.000 t/a. INA ist ein Vorprodukt für den Weichmacher Di-iso-Nonylphthalat (DINP), der im Wesentlichen für die PVC-Produktion eingesetzt wird. Aufgrund der anwendungstechnischen Vorteile von DINP wächst der Markt für das Vorprodukt INA stark (OXENO Olefinchemie 2000).

Im Gegensatz dazu wird der Bedarf an niedermolekularen Oxo-Produkten in Zukunft vor allem aus Schwellenländern mit geeigneten Ressourcen gedeckt werden. Dies ist eine Folge des hohen Automatisierungsgrades der Anlagen, die auch von weniger geschultem Personal bedient werden können. Außerdem steigt in diesen Ländern der Bedarf an Produkten, die in Ländern mit höherem ökologischen Bewusstsein inkriminiert werden, wie beispielsweise Phthalatweichmacher. Als Folge dieser Entwicklungen hat die European Oxo im Januar 2006 ihre Butanolanlage in Marl stillgelegt.

2.2 Katalysatormetall

Der generelle Typ der möglichen Katalysatoren besteht aus einem Übergangsmetall (M), welches Metallcarbonylhydride bilden kann. Dieser Komplex kann gegebenenfalls durch andere Liganden (L) erweitert werden. Die allgemeine Strukturformel der Katalysatoren repräsentiert die Formel: $H_xM_y(CO)_zL_n$. Die verschiedenen Metalle zeigen starke Unterschiede in der Aktivität, wie in Tabelle 2.2 dargestellt ist (PROTZMANN & WIESE 2001).

Tabelle 2.2: Katalytische Aktivität verschiedener Metalle

Metall	Rh	Co	Ir	Ru	Os, Tc	Mn	Fe
Aktivität	10^3	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}

In der Produktion finden nur Cobalt und Rhodium Anwendung, in Form von $HCo(CO)_4$, $HCo(CO)_3PBU_3$ und $HRh(CO)(PR_3)_3$ (BAHRMAN & BACH 2002). Diese Verbindungen sind leicht zugänglich und besitzen gut bekannte Eigenschaften.

Vom akademischen Interesse sind darüber hinaus noch Pt/Sn-Katalysatoren für die asymmetrische Hydroformylierung (HSU & ORCHIN 1975) und Ruthenium bei der Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden (BELLER 1999).

Aufgrund der höheren katalytischen Aktivität des Rhodiums und der Einführung neuer Verfahren, die die Katalysatorverluste minimieren, hat sich das Verhältnis der Jahresproduktion von Oxoprodukten zu Gunsten der rhodiumbasierten Prozesse verschoben. 1980 wurden noch mehr als 90 % aller Prozesse cobaltkatalysiert durchgeführt, während 1995 der Anteil nur noch bei knapp 20 % lag. Für den speziellen Fall der Hydroformylierung von Propen, welcher in Abb. 2.4 dargestellt ist, werden sogar 90 % durch Rhodiumkatalyse umgesetzt.

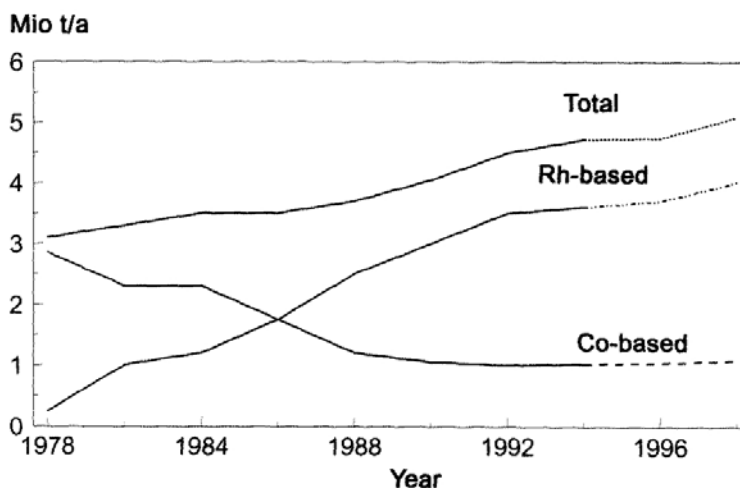


Abb. 2.4: Entwicklung der C₄-Produktion (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996)

2.3 Mechanismen der Hydroformylierung

In den letzten 50 Jahren haben sich die Prozessbedingungen der Hydroformylierung stark verändert. Dadurch konnte die Aktivität um den Faktor 10.000 gesteigert werden. Verantwortlich dafür war der Übergang von zwei- oder dreistufigen Prozessen zur kontinuierlichen Reaktionsführung, der Ersatz von Cobalt durch Rhodium, die Modifikation der Ligandensphäre und der Wechsel der Reaktionsphase (vom ein- zum zweiphasigen Prozess). Gleichzeitig konnte eine Selektivitätssteigerung erreicht werden, wie auch eine einfache Produkt-Katalysator Trennung.

In den nächsten Kapiteln wird auf die Mechanismen und Selektivitäten der einzelnen Hydroformylierungsverfahren eingegangen, da sich an diesen allgemeingültige Zusammenhänge darstellen lassen.

Obwohl die Hydroformylierung schon über 50 Jahren industriell angewendet wird, ist der Reaktionsmechanismus noch nicht völlig bekannt. Aufgrund der vielen Einflussparameter wird es schwierig sein, den Mechanismus auf kinetischem Weg aufzuklären. Es gibt aber Vorschläge für den Katalysezyklus, welche allgemein akzeptiert sind (Abb. 2.5).

2.3.1 Unmodifizierte Cobaltkatalyse

Der erste Katalysator, der für die Hydroformylierung verwendet wurde, war $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, welches sich mit Synthesegas zu $\text{HCo}(\text{CO})_4$ umsetzt. 1961 veröffentlichten HECK und BRESLOW den Katalysezyklus (Abb. 2.5) für diese Reaktion.

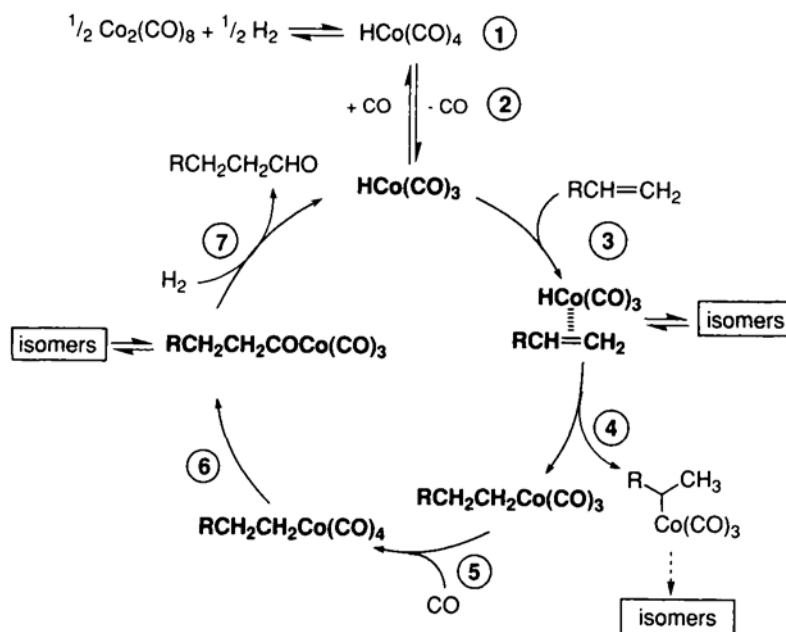


Abb. 2.5: Katalysezyklus der Hydroformylierung (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996)

Die Bildung des aktiven Komplexes $\text{HCo}(\text{CO})_4$ erfolgt unter Synthesegas bei Reaktionsbedingungen (1). Die Abspaltung von CO (2) ist abhängig vom CO-Partialdruck. Ein hoher Druck verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der gesättigten $18e^-$ -Spezie $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Allerdings benötigt man auch einen gewissen minimalen Kohlenmonoxid-Partialdruck, um die Bildung von metallischem Cobalt zu unterdrücken (Abb. 2.6). Bei normalen Reaktionstemperaturen von 150-180 °C ist nach Abb. 2.6 ein Synthesegasdruck von 200-300 bar notwendig.

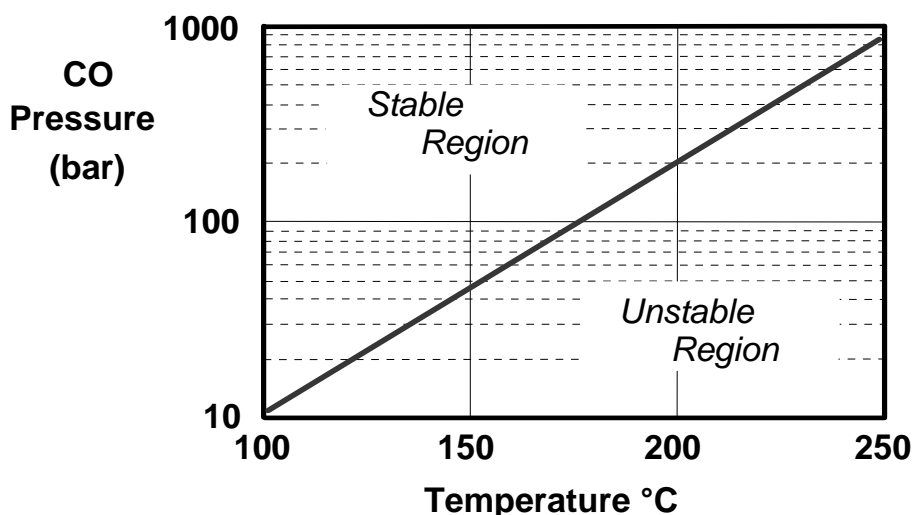


Abb. 2.6: Stabilität von $\text{Co}(\text{CO})_4$ bei 0,4 Gew.-% (STANLEY 2005)

Die Koordination des Olefins an das Katalysatormetall erfolgt an Punkt (3). Es entsteht wieder ein $18e^-$ -Komplex. Bei der Insertion des Olefins in die Co-H-Bindung (4) kann es zur Ausbildung von zwei Isomeren kommen. Erfolgt die Insertion an der α -Position des Olefins entsteht ein linearer Aldehyd, bindet sich der β -Kohlenstoff, ist ein verzweigter Aldehyd das Reaktionsprodukt. Da wiederum eine $16e^-$ -Spezie vorliegt, kann es zur Anlagerung von CO kommen, was zu einem gesättigten Komplex führt (5). Im nächsten Schritt insertiert das Kohlenmonoxid zur Bildung des Alkylmetallcarbonyls (6). Durch Addition von Wasserstoff kommt es zur Abspaltung des Aldehyds und der Regeneration des katalytisch aktiven $\text{HCo}(\text{CO})_3$ (7).

Nach der Insertion des Olefins in die Co-H-Bindung (4) kann als Nebenreaktion auch die β -Eliminierung des Wasserstoffs eintreten. Das Produkt ist dann das Ausgangsolefin (bei linearer Insertierung) oder das thermodynamisch begünstigte 2-Olefin, wenn die Insertierung am β -Kohlenstoff erfolgte. In diesem Fall liegt eine Konkurrenz zwischen der Bildung des iso-Aldehyds und des 2-Olefins vor (Abb. 2.7). Auf dieses Gleichgewicht hat der CO-Partialdruck einen starken Einfluss. Bei niedrigem Druck ist der $16e^- \text{RCo}(\text{CO})_3$ -Komplex stabil genug, um eine Umkehrung der β -Hydrid-Eliminierung zuzulassen. Das erhöht die Wahrscheinlichkeit einen verzweigten Aldehyd zu bilden.

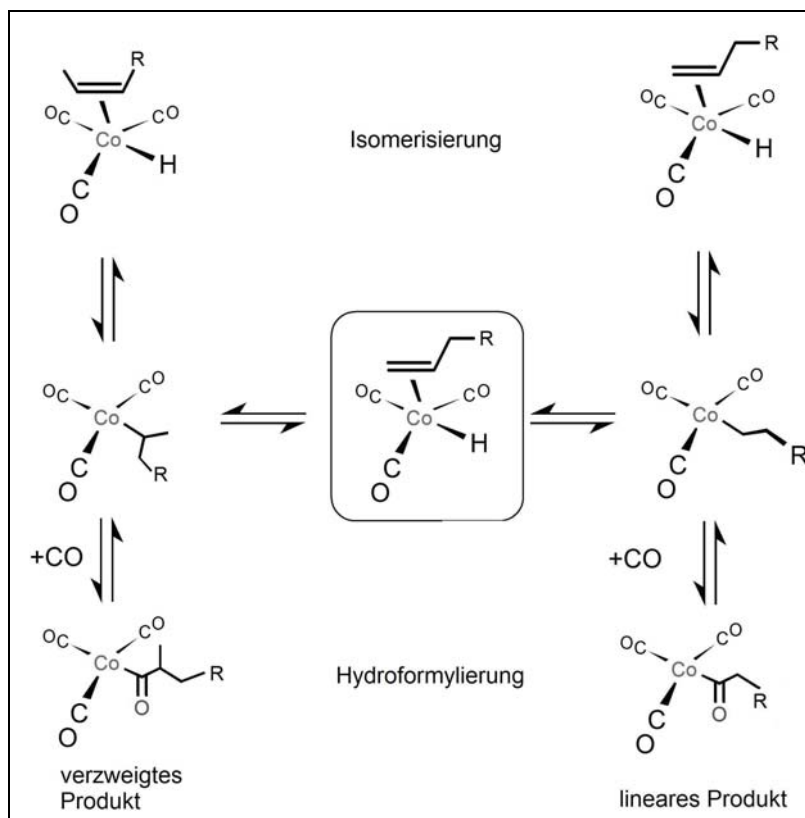


Abb. 2.7: Konkurrenz der Hydroformylierung mit der Isomerisierung (STANLEY 2005)

Die Regioselektivität zwischen dem linearen und dem verzweigten Aldehyd ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Beim Einsatz von 1-Olefinen erhält man typischerweise n/iso-Verhältnisse von 3/1 bis 4/1. Erhöht man den CO-Partialdruck verringert man die Reaktionsgeschwindigkeit, aber erhöht die Regioselektivität zum n-Aldehyd und unterdrückt die Isomerisierungsreaktionen. Hohe Temperaturen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, senken aber die Regioselektivität. Außerdem können verschiedene Nebenreaktionen auftreten, wie die Hydrierung zum Alkohol. Diese Nebenreaktion muss allerdings nicht nachteilhaft sein, da die Alkohole oft das gewünschte Endprodukt sind. In diesem Fall verwendet man wegen des größeren Wasserstoffverbrauchs CO/H₂-Verhältnisse von 1,5:1 (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996).

Prinzipiell ist HCo(CO)₃ in der Lage, die Doppelbindung an alle möglichen Positionen zu isomerisieren. Abb. 2.8 zeigt die Ausbeuten an unterschiedlichen Aldehyden beim Einsatz verschiedener C₈-Isomere bei 150 °C und 200 bar.

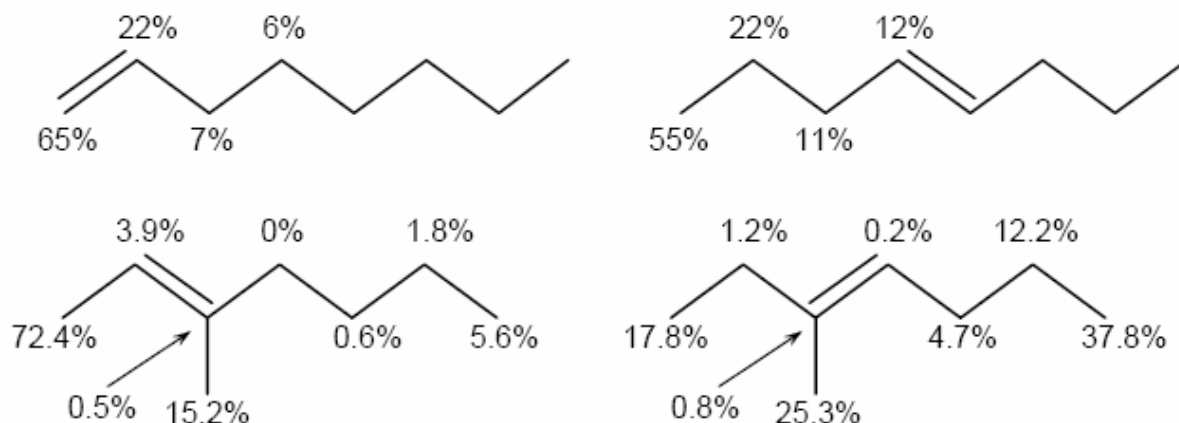


Abb. 2.8: Ausbeuten beim Einsatz verschiedener Olefine (STANLEY 2005)

Die starke Bevorzugung der α -Position, auch beim Einsatz von 4-Octen, zeigt die deutlich höhere Hydroformylierungsgeschwindigkeit der terminalen Olefine. Beim Einsatz verzweigter Olefine fanden HAYMON et al. (1984) nur wenig Hydroformylierungsprodukte im verzweigten Zentrum des Moleküls (Abb. 2.8), da diese Positionen sterisch gehemmt sind.

Exxon Chemical Co. errichtete 1948 eine Anlage mit einer Kapazität von 270 kt/a, die auf unmodifiziertem Cobalt als Katalysator aufbaut. 1994 wurde die Kapazität noch auf 400 kt/a aufgestockt. Exxon verwendet Propen-Oligomerisierungsprodukte, um eine Mixtur aus C_8 - C_{13} Alkoholen zu produzieren. Die Trennung vom Katalysator erfolgt durch die Zugabe von wässriger Alkalilösung unter Reaktionsbedingungen. Das wasserlösliche $NaCo(CO)_4$ wird abgetrennt und mit Schwefelsäure regeneriert.

Der ähnliche BASF-Prozess ist ein Hochdruckverfahren zur Hydroformylierung höherer Olefine. Im Unterschied zum Exxon-Prozess erfolgt die Abtrennung des Katalysators in einem separaten Schritt durch Oxidation des Cobalts mit Sauerstoff (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996).

2.3.2 Phosphinmodifizierte Cobaltkatalyse

Die Einführung der ligandmodifizierten Verfahren bei der Hydroformylierung haben zahlreiche Vorteile gebracht. Durch höhere Katalysatorstabilität und -aktivität konnten mildere Reaktionsbedingungen gewählt werden. Außerdem können durch maßgeschneiderte Liganden sowohl die n/iso-Selektivität als auch eventuelle Chiralitäten gesteuert werden.

Der Synthese neuer Komplexliganden für die Hydroformylierung wird sehr viel Aufmerksamkeit geschenkt. Trotz intensiver Bemühungen konnte bisher kein Zusammenhang

zwischen der Aktivität des Liganden und seiner Struktur gefunden werden. Bis heute zeigen Phosphorliganden die besten Eigenschaften und werden industriell ausschließlich verwendet. Stickstoffhaltige Liganden, wie Amine, Amide oder Isonitrile zeigen in der Hydroformylierung aufgrund ihrer stärkeren Bindung zum Zentralatom geringere Aktivitäten.

Bei Shell wurde 1968 ein Verfahren mit Trialkylphosphin-Liganden eingeführt (SLAUGHT & MULLINEAUX 1968). Der Austausch eines Carbonyls gegen einen elektronenliefernden Liganden führt zur Stärkung der Co-CO Bindung. Dadurch ist die Stabilität des Katalysators deutlich erhöht und der Druck kann von 200-300 bar auf 50-100 bar gesenkt werden. Durch die stärkere Bindung des Kohlenmonoxids sind die Reaktionsgeschwindigkeiten um den Faktor 5-10 langsamer. Dies resultiert in höheren Reaktionstemperaturen, längeren Reaktionszeiten und größeren Reaktorvolumina.

Wegen der höheren Acidität des Katalysators ist die Hydrieraktivität stärker ausgeprägt als bei HCo(CO)_3 . Das Hauptprodukt dieses Verfahrens ist demnach der Alkohol, darüber hinaus entstehen noch bis zu 20 % unerwünschte Alkane.

Im Vergleich zur unmodifizierten Cobaltkatalyse steigen die Regioselektivitäten durch Verwendung eines Phosphinliganden deutlich an. Abhängig von der Tolmanfrequenz und dem Tolmanwinkel der Liganden erhält man Selektivitäten zum linearen Produkt bis zu 90 % (Tabelle 2.3). Erwartungsgemäß bevorzugen Liganden mit einem hohen sterischen Anspruch eher die Bildung von linearen Aldehyden, allerdings nur bis zu einem Kegelwinkel von 132° , ab dem der sterische Effekt des Liganden keinen Einfluss hat. Starke Elektronendonatoren führen wegen der stärkeren Bindung des Kohlenmonoxids zu einer verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 2.3: Einfluss der Liganden (STANLEY 2005)

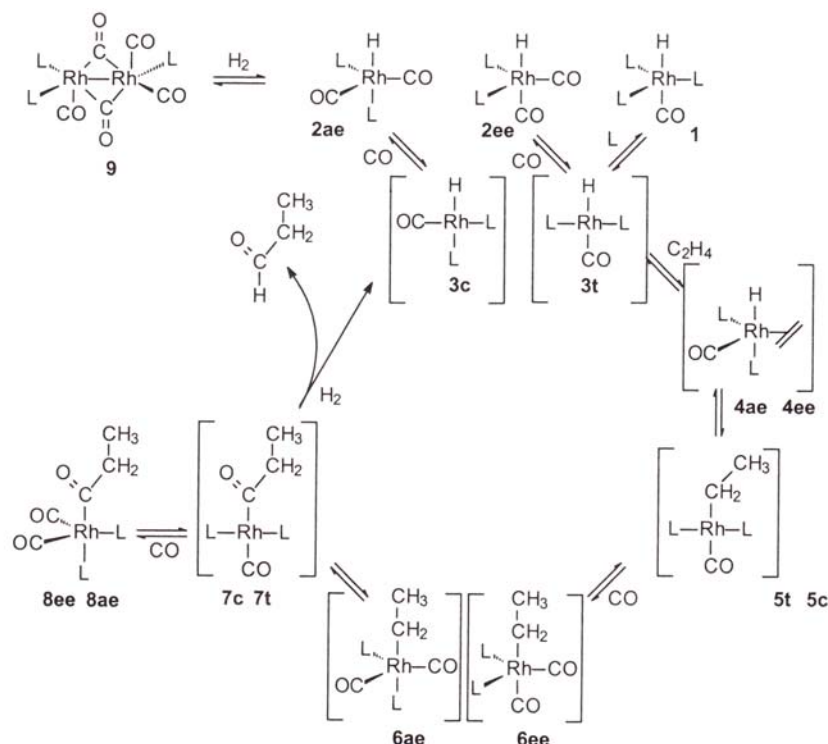
PR₃	pK_a	Tolman-ν/cm⁻¹	Kegelwinkel	k_r/min⁻¹	n-Aldehyd	Alkohol
P(i-Pr) ₃	9,4	2059,2	160 °	2,8·10 ³	85,0 %	--
PEt ₃	8,7	2061,7	132 °	2,7·10 ³	89,6 %	0,9 %
PPr ₃	8,6	2060,9	132 °	3,1·10 ³	89,5 %	1,0 %
PBu ₃	8,4	2060,3	136 °	3,3·10 ³	89,6 %	1,1 %
PEt ₂ Ph	6,3	2063,7	136 °	5,5·10 ³	84,6 %	2,2 %
PEtPh ₂	4,9	2066,7	140 °	8,8·10 ³	71,7 %	4,3 %
PPh ₃	2,7	2068,9	145 °	14,1·10 ³	62,4 %	11,7 %

Bedingungen: Olefin: 1-Hexen; T: 160 °C, P: 70 bar, H₂/CO: 1,2:1;

Die phosphinmodifizierte Cobaltkatalyse wurde nur von Shell kommerzialisiert, um Produkte aus dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) in entsprechende Alkohole umzuwandeln. Die Details des Prozesses sind niemals veröffentlicht worden (STANLEY 2005).

2.3.3 Phosphinmodifizierte Rhodiumkatalyse

1965 berichteten Osborn, Young und Wilkinson, dass Rh(I)-PPh₃ Katalysatoren sehr aktiv und selektiv bei der Hydroformylierung sind. Es kommt zu keiner Hydrierung zum Alkohol oder Alkan. Der Katalysezyklus von VAN LEEUWEN et al. (2000) aus Abb. 2.9 entspricht in wesentlichen Schritten dem in Kapitel 2.3.1 gezeigten Cobaltzyklus von Heck und Breslow. Zusätzlich sind die vermuteten und aufgeklärten Konformationen im Zyklus dargestellt. Bislang nicht nachgewiesene Zwischenstufen werden in Klammern abgebildet.



Phosphinliganden: ee: äquatorial; ae: äquatorial/apical; c: cis; t: trans;

Abb. 2.9: Phosphinmodifizierte Rhodiumkatalyse (VAN LEEUWEN et al. 2000)

Neben dem hier dargestellten dissoziativem Mechanismus wird auch ein assoziativer Mechanismus diskutiert, bei dem es zur Addition des Olefins ohne vorherige Abspaltung des Kohlenmonoxids kommt. Da dieser Mechanismus über eine sterisch sehr beanspruchte 20-Elektronen Spezies führt, wird der dissoziative Weg als der bevorzugte angesehen (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996).

Der Startkomplex **1** formt unter 1 bar Kohlenmonoxid die Komplexe **2ae** und **2ee**. Die Dissoziation eines äquatorialen Liganden führt zu den quadratisch-planaren Intermediaten **3c** und **3t**. Bei trigonalen Bipyramiden ist die Dissoziation eines äquatorialen Liganden normalerweise bevorzugt. Sowohl eine hohe Ligandkonzentration, wie auch ein hoher Kohlenmonoxidpartialdruck können die Dissoziation unterdrücken, und so der Reaktion aktive Katalysatorkomplexe entziehen.

Die Assoziation mit Ethen bildet dann den Komplex **4**, ebenfalls wieder in zwei Konformationen. Durch Insertion entsteht der quadratisch-planare Komplex **5**. In Abwesenheit von CO können bei Arylen oder Alkylen ohne β -Wasserstoff $16e^-$ -Komplexe als Mischung von cis- und trans-Isomeren isoliert werden (DAHLENBURG et al. 1982). Die Zwischenstufe **5** kann durch β -Hydridelimierung das Isomerisierungsprodukt bilden, oder mit CO zur trigonalen Bipyramide **6** reagieren. Die Insertion des Kohlenmonoxids führt zum

Komplex **7**, das mit Wasserstoff das Aldehyd bildet und das ungesättigte Intermediat **3** erzeugt. Alternativ kann auch mit Kohlenmonoxid die ruhende Spezies **8** bildet werden. Der spektroskopisch schon beobachtete Di-carbonylkomplex **8** ist mitverantwortlich für die Inhibierung der Reaktion bei hohem Kohlenmonoxidpartialdruck.

Bei niedrigen Wasserstoff- und hohen Rhodiumkonzentrationen wird die Bildung des Dirhodiumkomplexes **9** signifikant. Dieser ist katalytisch inaktiv und kann durch Wasserstoff reaktiviert werden, was ein Grund für die positive Wirkung der Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist (VAN LEEUWEN et al. 2000).

Für den Einfluss der Liganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Regioselektivität gelten dieselben Überlegungen, wie sie schon in Kapitel 2.3.2, der modifizierten Cobaltkatalyse, dargestellt wurden. Im Kontrast zu Cobalt zeigen Rhodium-Phosphinsysteme eine sehr viel höhere Selektivität in der Hydroformylierung terminaler gegenüber internen Olefinen. Diese werden nur sehr langsam zu verzweigten Aldehyden umgesetzt (BOTTEGHI et al. 1987)

Die industrielle Anwendung der phosphinmodifizierten Rhodiumkatalyse erfolgt seit 1970 bei der Union Carbide Corporation (UCC). Hier wird $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit einem Überschuss an PPh_3 eingesetzt. Das Überangebot schützt den Katalysator und erhöht die Selektivität der Hydroformylierung gegenüber der Isomerisierung, da das Gleichgewicht aus Abb. 2.10 auf der Seite des phosphin-modifizierten Katalysators liegt (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996).

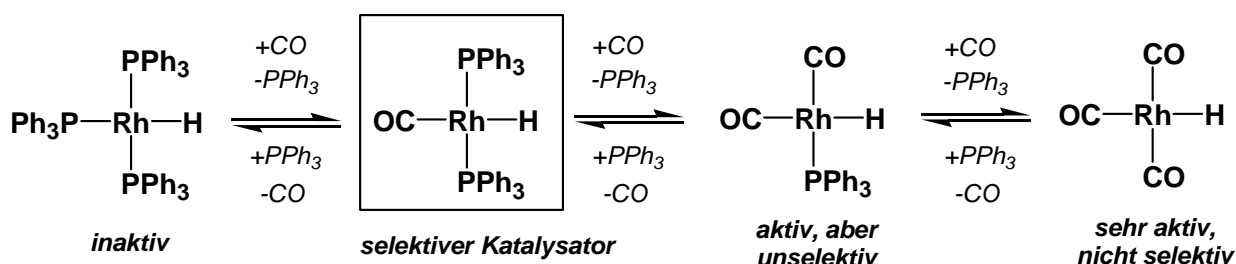


Abb. 2.10: Gleichgewicht zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Katalysator

Die Erhöhung der Ligandkonzentration bewirkt aber nicht nur eine Verbesserung der Selektivität, sondern auch eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Dissoziation eines Liganden zur Bildung von **3** (Abb. 2.9) wird erschwert, da durch den Ligandüberschuss der Komplex in die assoziierte Form gedrängt wird, und das CO durch die Elektronendonatoreigenschaften des Phosphins eine höhere Bindungsenergie besitzt. So führt in Tabelle 2.4 die Verdoppelung der Phosphinkonzentration zur Halbierung der Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl die Katalysatorkonzentration ebenfalls verdoppelt wird.

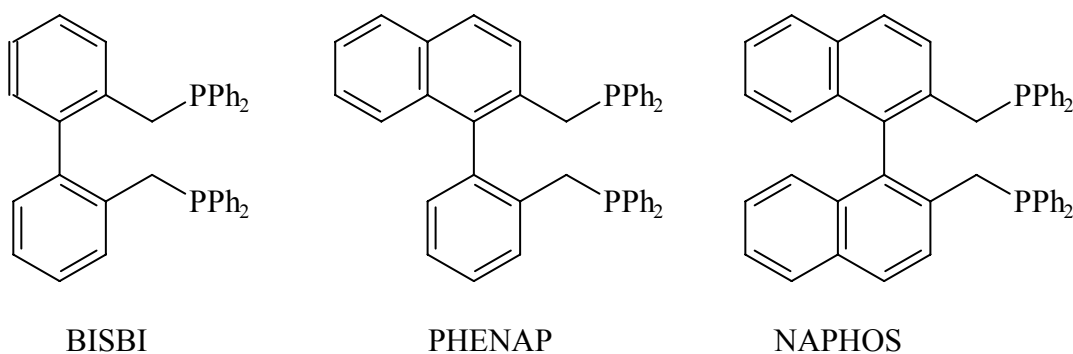
Tabelle 2.4: Einfluss der PPh₃-Konzentration (STANLEY 2005)

c(Rh)/mM	c(PPh ₃)/M	P:Rh-Verhältnis	k/min ⁻¹ mM(Rh) ⁻¹	n:iso-Verhältnis
0,5	0,41	820	0,032	11
1	0,82	820	0,016	17

Bedingungen: Olefin: 1-Hexen; Präkatalysator: Rh(acac)(CO)₂ P: 6,2 bar; T: 90 °C; H₂:CO: 1:1

Im UCC-Verfahren erfolgt die Trennung von Produkt und Katalysator thermisch. Der Produktstrom wird unter Reaktionsbedingungen destilliert. Mit zunehmender Kettenlänge werden die erforderlichen Rektifikationsbedingungen härter, so dass das Verfahren nur bis zu C₈-Olefinen geeignet ist.

Bei der modifizierten Rhodiumkatalyse kommt als Ligand hauptsächlich Triphenylphosphin (TPP) zum Einsatz. Es gibt jedoch eine große Anzahl anderer Liganden, die zum Teil weit höhere Aktivitäten und Selektivitäten zeigen, aber teurer in der Herstellung sind. Gut untersucht sind beispielsweise die Eigenschaften von NAPHOS (HAYASHI et al. 1977) und deren Derivate BISBI und PHENAP (Patente EASTMAN KODAK 1987-90). Die Struktur der Liganden wird in Abb. 2.11 gezeigt, die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierungsversuche sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.


Abb. 2.11: Weiterentwickelte Phosphinliganden
Tabelle 2.5: Vergleich verschiedener Phosphinliganden (BELLER et al. 1995)

Phosphin	P/Rh-Verhältnis	n:iso-Verhältnis	TOF
TPP	124:1	70:30	3820
BISBI	4,8:1	96:4	2353
NAPHOS	5:1	95:5	2380

Bedingungen: Olefin: 1-Hexen; T:125°C P: 18 bar;

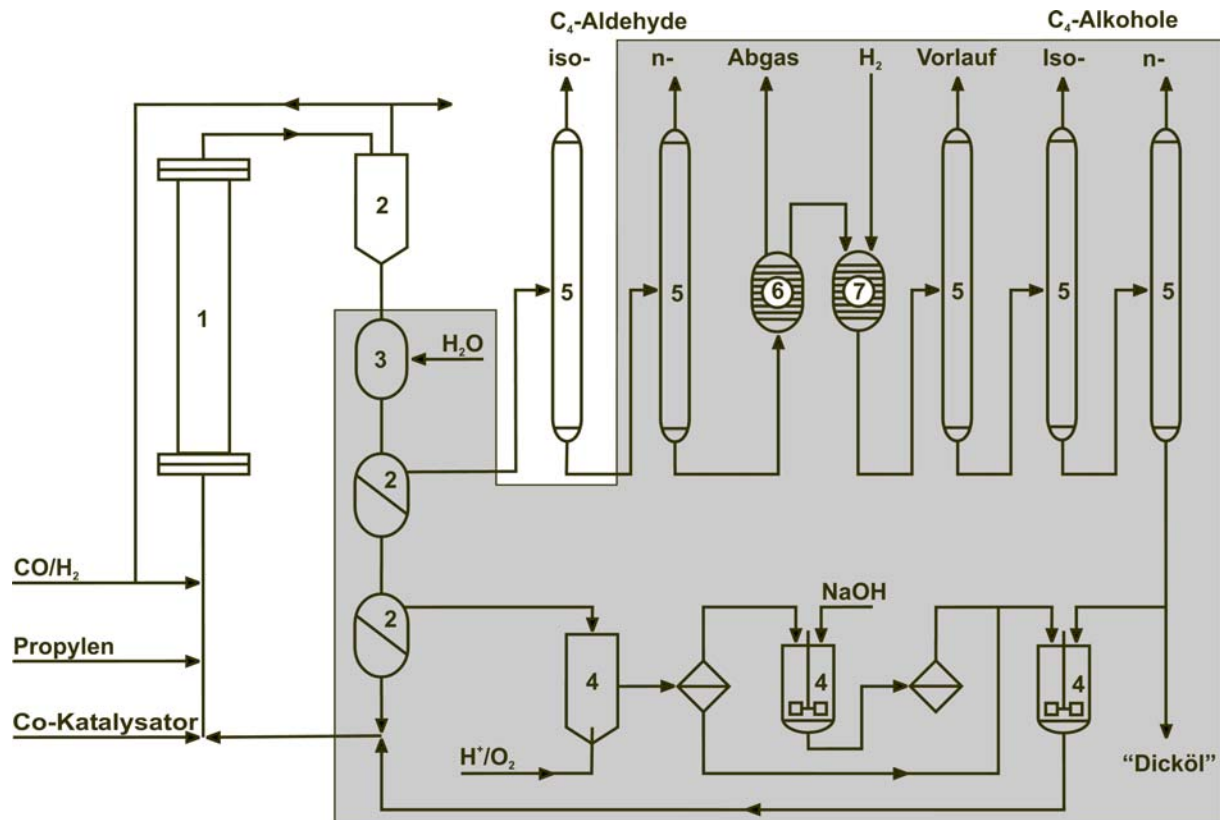
Durch den Einsatz von sterisch noch anspruchsvolleren Liganden ist es möglich das n/iso-Verhältnis noch deutlich zu steigern. Ein aktuelles Forschungsgebiet ist der Versuch die Isomerisierung von internen zu terminalen Olefinen mit der Hydroformylierungsreaktion zu verknüpfen. Zum Einsatz kommen hier Mono- (SELENT et al. 2001) oder Di-phosphite (BEHR et al. 2004).

2.3.4 Wasserlösliche Rhodiumkatalysatoren

Allen bisher besprochenen Verfahren ist gemein, dass ein relativ hoher apparativer und energetischer Aufwand betrieben werden muss, um den Katalysator aus dem Produktgemisch wieder abzutrennen. 1984 führte die Ruhrchemie AG in Oberhausen das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren (RCH/RP) ein, das auf Basis einer flüssig-flüssig-Zweiphasentechnik dieses Problem löst. Grundlage ist die Immobilisierung des Katalysatorkomplexes in einer zweiten flüssigen, vorzugsweise wässrigen Phase. Die Verankerung in einer polaren Phase erfolgt durch die Einführung von Salzgruppen in den Liganden.

In der Zweiphasenkatalyse verbindet man die Vorteile der homogenen und der heterogenen Katalyse. Der aktive Komplex wirkt an der Grenzschicht wie ein klassischer Homogenkatalysator, wodurch sich neben hohen Aktivitäten und Selektivitäten auch milde Reaktionsbedingungen ergeben. Außerdem ist es möglich durch Variation des Liganden chemisch-strukturelle Optimierungen vorzunehmen.

Die Heterogenisierung des Katalysators in der zweiten Phase erlaubt die einfache Abtrennung durch Phasenseparation. Es entfallen die bisher üblichen thermischen oder chemischen Abtrennmethoden, die sich oft verlustreich oder aktivitätsmindernd ausgewirkt haben. Der apparative Aufwand der Anlage vereinfacht sich dadurch erheblich (Abb. 2.12), außerdem erlauben der Wegfall der thermischen Aufarbeitung und die milderen Reaktionsbedingungen eine starke Einsparung bei den Energiekosten. Im zweiphasigen Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess konnte im Vergleich zum Cobalt-Hochdruckprozess der Abwasserverbrauch um ca. 98% reduziert werden. Somit leistet die Zweiphasenkatalyse einen wichtigen Beitrag zum ökologischeren und ökonomischeren Einsatz von Energie und Ressourcen.



1:Oxo-Reaktor; 2:Separatoren; 3:Cobalt-Entfernung; 4:Katalysatoraufarbeitung; 5:Destillationen; 6:Nebenprodukt-Cracking; 7:Hydrierung

Abb. 2.12: Vereinfachung der Anlage im RCH/RP-Prozesses (Wibus & Cornils 1994)

Der Prozess vereinfacht sich auf einen Rührkessel mit nachgeschaltetem Phasentrenner und eine Stripkolonne. Durch die hohe Selektivität des Katalysators entfallen die früher üblichen Zusatzanlagen zur Umwandlung von Neben- in Wertprodukte. In Abb. 2.12 sind die Bereiche der Anlage grau unterlegt, die durch den Wechsel vom Exxon-Prozess zum RCH/RP-Verfahren wegfallen. Die Unempfindlichkeit des Katalysators gegenüber Schwefel und anderen Giften, sowie die Möglichkeit bei der sehr einfachen und doch effektiven mechanischen Phasentrennung bereits in diesem Moment organische Verunreinigungen abzutrennen, vermeidet die aktivitätsmindernde Kumulation von Giften und Fremdstoffen. Aus diesem Grund kann auf die besondere Reinigung des Synthesegases verzichtet werden. Der Verlust an Katalysatormetall ist sehr gering. Bei der Produktion von 2 Mio. t n-Butanal während der zehnjährigen Betriebszeit in Oberhausen gingen nur 2 kg Rh verloren (WIEBUS & CORNILS 1994). Die Lebensdauer des Katalysators kann auch entscheidend verlängert werden, wenn man in regelmäßigen Abständen Ligand nachdosiert, welcher verschiedenen Abbaureaktionen unterliegt (WIEBUS 1994).

Mit der Einführung der Zweiphasenkatalyse bei der Hydroformylierung ist ein großer Teil des Interesses auf die Synthese von wasserlöslichen Komplexliganden gelenkt worden. Die

Einführung von polaren Sulfonat-, Carboxylat-, Ammonium- und Phosphoniumgruppen erlaubt die Überführung von Phosphinen in wasserlösliche Derivate. Die größte Bedeutung haben die sulfonierten Phosphine erlangt. Im RCH/RP-Prozess findet das dreifach sulfoniert Triphenylphosphin (Abb. 2.13) (TPPTS) großtechnische Anwendung. Die Löslichkeit im Wasser beträgt ca. 1200 g/L, während der Komplex praktisch unlöslich in der organischen Phase ist.

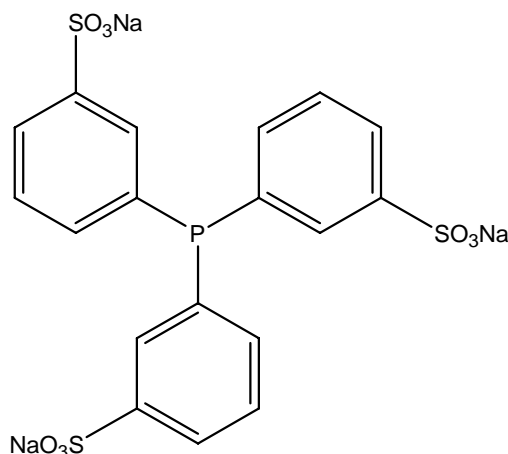


Abb. 2.13: Triphenylphosphin-trinatriumsulfonat (TPPTS)

Durch Sulfonierungen lassen sich weitere wasserlösliche Liganden erzeugen, deren Aktivität und Selektivität noch deutlich erhöht ist (Tabelle 2.6). Die Sulfonierung des BISBI erzeugt das 4-fach sulfoniert BISBIS. Die Mischung aus sechs, sieben, und achtfach sulfoniertem NAPHOS wird BINAS genannt (Abb. 2.14).

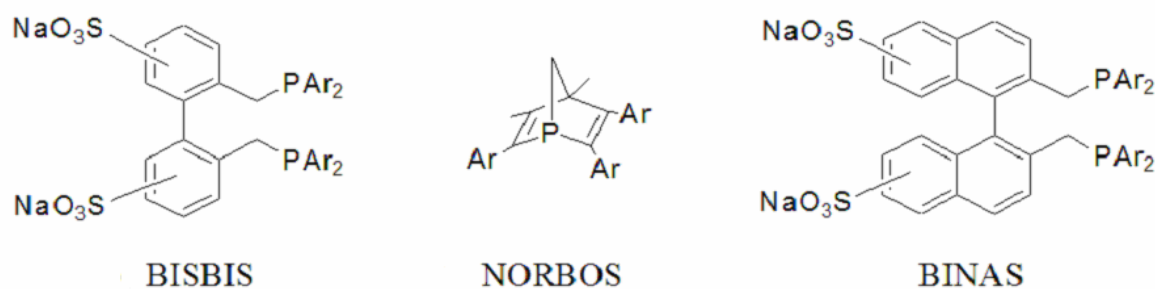


Abb. 2.14: Sulfonierte Phosphinliganden (FROHNING & KOHLPAINTNER 1998)

Tabelle 2.6: Aktivität der Phosphinliganden (FROHNING & KOHLPAINTNER 1998)

Phosphin	P/Rh-Verhältnis	n/iso-Verhältnis	TOF / 10 ³ h ⁻¹
TPPTS	80:1	94:6	110
BISBIS	7:1	97:3	490
NORBOS	14:1	81:19	710
BINAS	7:1	98:2	1110

Neben stark gestiegenen Aktivitäten ist es auch möglich, auf große Phosphorüberschüsse zu verzichten. Die Synthese neuer maßgeschneiderter Komplexkatalysatoren ist noch lange nicht abgeschlossen. Es ist zu vermuten, dass in Zukunft noch eine Reihe weiterer hochaktiver Liganden verfügbar wird. Entscheidend für den großtechnischen Einsatz wird dann die kostengünstige Produktion großer Mengen dieses Liganden sein. Wichtiger wird auch die Erhaltung des Liganden, und nicht nur des Katalysators sein. Ein großer Ligandverlust während der Reaktion und Aufarbeitung wäre ein immenser Kostenfaktor.

2.3.5 Vergleich der Prozesse

Die dargestellten Prozesse der Hydroformylierung unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Reaktionsbedingungen als auch des Produktspektrums erheblich. Die Unterschiede der Prozesse werden in Tabelle 2.7 dargestellt. Neben den gesteigerten Aktivitäten durch den Einsatz von Rhodium gelang es vor allem die Produktion der Nebenprodukte stark zurückzudrängen. Die Bildung des weniger erwünschten iso-Aldehyds wird im RCH/RP Prozess auf einen kleinen Anteil zurückgedrängt. Eine vollständige Vermeidung wäre technisch möglich, da jedoch ein Markt für iso-Butanal besteht, wird darauf verzichtet.

Tabelle 2.7: Prozesse der Hydroformylierung (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996)

Prozeß	BASF	Exxon	Shell	UCC	RCH/RP
Olefin	C ₈	C ₆ -C ₁₂	C ₇ -C ₁₄	n.b.	C ₃
Katalysator	HCo(CO) ₄	HCo(CO) ₄	HCo(CO)PR ₃	HRh(CO)(PR ₃) ₃	HRh(CO)(TPPTS) ₃
P/M-Verhält.	-	-	1-3:1	Bis zu 500/1	50/1
Temperatur/°C	120-160	175	150-190	85-90	110-130
Druck / bar	270-300	290-300	40-80	18	40-60
CO/H ₂	1:1	1:1,16	1:2	1:1,07	0,98-1,03:1
Produktsel./%	70-75	72-74	80	85-89	85-99
n/iso-Sel./%	80	66-75	85-90	90	93-97
Hydrierakt.	mittel	mittel	hoch	gering	gering

Die moderneren Verfahren zeichnen sich durch mildere Reaktionsbedingungen aus, da die Katalysatoraktivität gestiegen ist. Im RCH/RP-Prozess müssen die Bedingungen wieder drastischer sein, da die Reaktion vornehmlich an der Phasengrenzfläche stattfindet, und so der Zugang zum Katalysator erschwert wird.

2.4 Kinetik

Trotz intensiver Forschung mit unterschiedlichsten Katalysatorsystemen gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Kinetik der Hydroformylierung beschäftigen und die Ergebnisse widersprechen sich häufig. Ein Grund mag sein, dass die Hydroformylierung extrem sensibel auf die Reaktionsbedingungen reagiert. Es gibt eine Vielzahl von Gleichgewichten, welche einen Einfluss auf die Kinetik haben. Die Konzentrationen von Rh, CO und PR_3 wirken auf die Aktivität des Katalysators. Druck und Temperatur können bestimmen, ob die Transportlimitierung des Gaseintrags einen Einfluss hat. Schließlich ist das Verhältnis der Hydroformylierung zur Isomerisierung durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Reaktionen temperaturabhängig. Ungünstigerweise schwanken die experimentellen Bedingungen in den Veröffentlichungen stark, so dass Vergleiche schwierig sind. Van LEEUWEN et al. (2000) definierten daher Standardbedingungen, die industriell verwendeten Parametern ähneln ($T = 70\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO} = 5\text{-}25\text{ bar}$, $\text{H}_2 = 5\text{-}25\text{ bar}$, $\text{Rh} \approx 1\text{ mM}$, Olefin = $0,1\text{-}2\text{ M}$). Im Rahmen dieser Parameter erstellten CAVALIERI D'ORO et al. 1980 ein kinetisches Modell:

$$r = k [\text{C}_3\text{H}_6]^{0,6} [\text{PPh}_3]^{-0,7} [\text{CO}]^{-0,1} [\text{Rh}]^1 [\text{H}_2]^0 \quad (1)$$

Die beobachtete Ordnung des Propens ist möglicherweise kleiner als eins, da es bei diesen Temperaturen ein nicht-ideales Verhalten zeigt. Die kritische Temperatur liegt bei $94\text{ }^\circ\text{C}$. Versuche bei ähnlichen Bedingungen mit 1-Hexen und 1-Octen zeigen Ordnungen nahe eins. Die Ordnungen der Liganden PPh_3 und CO sind negativ, da eine hohe Konzentration die Dissoziation zu den aktiven Spezies **3c** und **3t** aus Abb. 2.9 unterdrückt.

VAN LEEUWEN et al. (2000) schlagen:

$$r = \frac{A[\text{Olefin}][\text{Rh}]}{B + [L]} \quad (2)$$

vor, wobei A und B spezifische Geschwindigkeitskonstanten sind, und L proportional zu $[\text{PPh}_3]$ und $[\text{CO}]$ ist. Es gibt zwei mögliche Szenarien, in denen diese Gleichung gelten kann. Im ersten Fall ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Olefinkoordination an **3c** oder **3t** (Abb. 2.9), gefolgt von einer schnellen Insertion in die Rh-H Bindung. Bei der anderen Möglichkeit ist die Olefininsertion geschwindigkeitsbestimmend. In beiden Fällen ist die Konzentration der ungesättigten Spezies **3c** und **3t** von der CO und PPh_3 Konzentration abhängig.

In vielen Arbeiten wird die Addition des Wasserstoffs als geschwindigkeitsbestimmend beschrieben. In diesem Fall müsste dann allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig

von der Olefinkonzentration sein, was im Widerspruch zu den meisten experimentellen Ergebnissen steht.

Bei der Zweiphasenkatalyse kommen zu dem oben Geschilderten noch Phasentransferphänomene hinzu, die einen Einfluss auf die Kinetik haben können. Die Gase sind unterschiedlich in den flüssigen Phasen löslich, und die Reaktion findet entweder nur an der Phasengrenzfläche oder, je nach Löslichkeit des Olefins, auch im Kern der wässrigen Phase statt. Bei Reaktionen an der Grenzfläche wird das Mischen der Phasen oder die Erzeugung einer großen Oberfläche entscheidend.

Zusätzlich kann es bei geringen Ligandkonzentrationen auch zum Ausbluten des Rhodiums in Form von Rhodiumcarbonylen kommen, die in der organischen Phase neben der Hydroformylierungs- auch eine starke Isomerisierungsaktivität zeigen (FROHNING & KOHLPAINTNER 1996). Diese Carbonyle stehen im Gleichgewicht mit der phosphinligandmodifizierten Spezies. Senkt man den CO Druck am Ende der Reaktion, verschiebt sich das Gleichgewicht wieder auf die Seite des wasserlöslichen Komplexes.

BHANAGE (1995) beschreibt die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen mit der Gleichung:

$$r = \frac{k K_1 K_2 K_3 [Rh] [Octen] [H_2] [CO]}{1 + \beta [CO]} \quad (3),$$

wobei K_1 , K_2 , K_3 und β Konstanten sind. Der Einfluss der Grenzfläche kommt bei diesem Modell nicht zum Tragen.

Im Unterschied zu der einphasigen Hydroformylierung ist die Ordnung des Kohlenmonoxidpartialdrucks hier positiv. Die Konzentration des Kohlenmonoxids in der Wasserphase ist deutlich geringer als in einem organischen Substrat. Daher kommt es nicht zu der Bildung des inaktiven Di-carbonylkomplexes $(RCO)RH(CO)_2(TPPTS)_2$. Steigert man die Löslichkeit des Kohlenmonoxids in der wässrigen Phase durch Zugabe eines Lösemittels, so wird die Reaktionsordnung wie bei der einphasigen Reaktionsführung ab einem Druck von ca. 5 bar negativ (DESHPANDE et al. 1996).

ZHANG et al. (2002) beziehen die Wirkungen der Diffusionsvorgänge bei der zweiphasigen Hydroformylierung im mizellaren Regime mit ein, indem sie den Stofftransport der Gase in die Flüssigphasen und den Einfluss der Tensidkonzentration berücksichtigen. Sie berechnen die Reaktionsgeschwindigkeit nach:

$$r = 2,5485 \cdot 10^{17} e^{\left(\frac{-8533}{T}\right)} p_{H_2}^{* 0,59} p_{CO}^{* 0,52} c_{cat}^{0,32} c_{Dodecen}^{0,41} W_{Tens}^{2,91} (P:Rh)^{-0,74} \left(\frac{V_o}{V_w}\right)^{-1,66} \quad (4).$$

In dieser Gleichung steht c für die Konzentrationen des Katalysators und des Dodecens, W_{Tens} für den Massenanteil des Tensids und $P:Rh$ für das molare Verhältnis von Phosphor zu Rhodium. p^* berücksichtigt die Stoffübergangslimitierungen der Gaskomponenten, um die Konzentration der Gase in der Flüssigphase aus den Partialdrücken zu berechnen. Die Aktivierungsenergie beträgt nach diesem Ansatz 70,9 kJ/mol. Wird die Transportlimitierung des Gases an der Gas-Flüssig Grenzfläche nicht berücksichtigt, dann fällt die Aktivierungsenergie auf 61,7 kJ/mol.

2.5 Katalysatordeaktivierung

Nach ARNOLDY (2000) kann es verschiedene Routen zur Deaktivierung des aktiven Komplexes geben. Eine Möglichkeit ist der chemische Verlust durch Entstehung von metallischem Rhodium. Als ein Edelmetall hat Rhodium die starke Tendenz zu dessen Bildung. In den meisten Fällen läuft der Mechanismus zur Bildung des Metalls über das Wachstum von Rhodiumclustern. Die Rh-Rh-Bindung ist im allgemeinen stark, was an dem Vorhandensein von Rh-Dimeren oder mehrkernigen Rh-Carbonylen schon unter normalen Hydroformylierungsbedingungen erkennbar ist. Bei der unmodifizierten Katalyse sind CO-Partialdrücke von 100 bar nötig, um den Komplex zu stabilisieren. Ist ein Phosphinligand vorhanden, trägt dieser erheblich zur Stabilisierung bei, so dass der Druck auf 1-50 bar gesenkt werden kann. Die Bildung des metallischen Rhodiums kann durch niedrige Rhodiumkonzentrationen, hohe Phosphor/Rhodium-Verhältnisse und niedrige Temperaturen verhindert werden.

Die zweite Möglichkeit des Rhodiumverlustes ist das physikalische Ausbluten des Katalysators in die organische Phase. Verhindert werden kann dies durch eine hohe Konzentration an TPPTS, um zu gewährleisten, dass alle Katalysatormoleküle mindestens mit einem wasserlöslichen Liganden komplexiert sind. Die Bildung der unpolaren Carbonylkomplexe wird, wie erwähnt, durch hohe Phosphor/Rhodium-Verhältnisse unterdrückt.

Zur Aufrechterhaltung der Aktivität ist der Schutz des Liganden demnach ebenso wichtig, wie der des Metalls. Die häufigste Möglichkeit des Phosphinabbaus ist die Oxidation mit Sauerstoff oder Peroxiden zum Triphenylphosphinoxid-trinatriumsulfonat (TPPTSO) auf thermischem oder rhodiumkatalysiertem Weg. Der Sauerstoff kann im Synthesegasfeed

vorliegen, aber meistens kommt er während der Vakuumdestillation in das System. Die Peroxide bilden sich schnell beim Kontakt des Olefins mit Luft. Vor allem bei Arbeiten im Labormaßstab sind die Olefinperoxide ein großes Problem (siehe Kapitel 4.5).

Ein weiterer Weg zur Katalysatordeaktivierung ist die oxidative Insertion des Rhodiummetalls in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung des TPPTS-Liganden (Abb. 2.15). Dadurch bildet sich ein 5-fach koordinierter Rh^{III} -Komplex, der inaktiv für die Hydroformylierung ist.

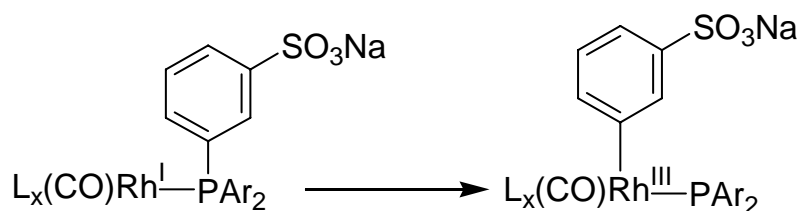


Abb. 2.15: Oxidative Insertion des Rhodium

Aus dieser Verbindung können sich noch weitere Substanzen bilden, die als Katalysatorgifte wirken, wie die m-Formylbenzoesulfonsäure ($\text{m-OHCC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) und das Alkyl-diarylphosphin ($\text{Ar}_2\text{PC}_3\text{H}_7$). Beide Substanzen wurden schon aus Katalysatorlösungen isoliert, charakterisiert und als Katalysatorgifte identifiziert (HERRMANN & KOHLPAINTNER 1993).

2.6 Höhermolekulare Olefine

Es wäre wünschenswert, die flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse auch bei der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine einzusetzen, um die ökonomischen und ökologischen Vorteile dieses Verfahrens auch hier nutzen zu können. Allerdings läuft die Reaktion höherer Olefine im organisch-wässrigen System nur sehr langsam ab, da die Löslichkeit der Olefine im Wasser (Abb. 2.16) zu gering ist, um eine Reaktion in der Bulkphase zu erlauben. Die wässrig-organische Grenzfläche ist zudem aufgrund der höheren Oberflächenspannung geringer. Als Resultat davon ist die erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute unwirtschaftlich (HORVÁTH 1989, WACHSEN 1998).

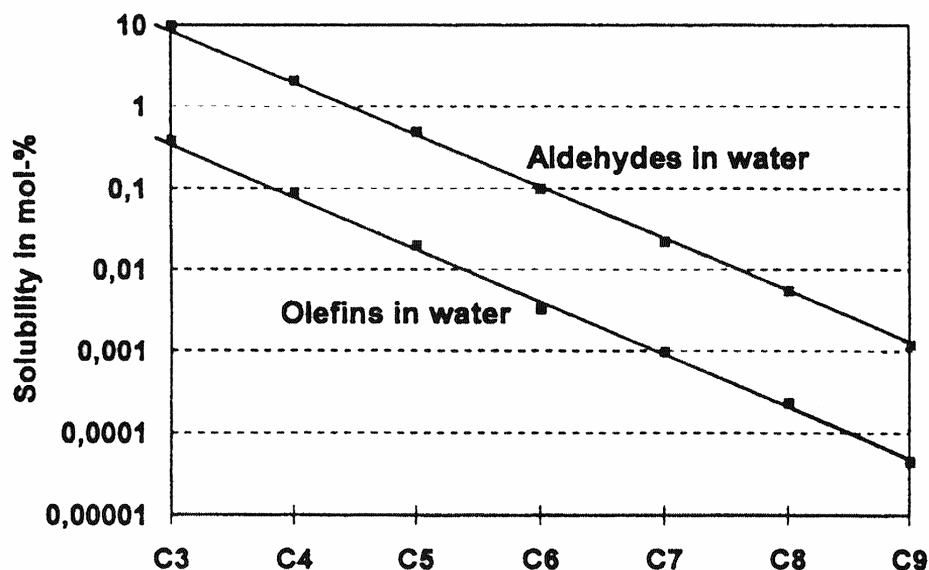


Abb. 2.16: Löslichkeit der Olefine und Aldehyde in H₂O (CORNILS & HERRMANN 1998)

Die Entfernung der langkettigen Aldehyde erfolgt in einem homogenen System durch Strippen bei hohen Temperaturen, was eine Deaktivierung des Katalysators zur Folge haben kann. Aus diesem Grund dominieren in solchen Prozessen noch die weniger aktiven und selektiven, jedoch billigeren Cobaltkatalysatoren.

In den folgenden Unterkapiteln sollen die verschiedenen Ansätze gezeigt werden, die die Verwendung von Rhodium im Bereich der höhermolekularen Olefine möglich machen sollen.

2.6.1 Mechanische Vergrößerung der Oberfläche

Da die Größe der Grenzfläche der limitierende Faktor in der zweiphasigen Hydroformylierung höherer Olefine ist, gibt es verschiedene Ansätze diese mechanisch zu vergrößern.

In einer Cavitron[®]-Maschine der Cavitron[®] GmbH werden durch ein Rotor-Stator-System temporäre Druckfelder erzeugt. Bei der Hydroformylierung von 1-Hexen konnte der Umsatz durch Verwendung des Cavitrons[®] von 12 % auf 17 % erhöht werden (BAHRMANN & BOGDANVIC 1998).

Durch den Einsatz von Ultraschall können extrem stabile Emulsionen mit großer Grenzfläche erzeugt werden. Die RUHRCHEMIE AG (1985) berichtet in einem Patent, dass der Umsatz der Hydroformylierung von Hexen um den Faktor zwei verbessert werden kann.

Die OXENO OLEFINCHEMIE GMBH patentierte 1999 ein Verfahren, bei dem das wässrig/organische System mit hohen Geschwindigkeiten durch einen Rohrreaktor mit

statischen Mischern geleitet wird. Durch die starke Wirbelbildung wird angeblich eine so große Grenzschicht erzeugt, dass die Reaktion quasi-homogen im Kern der Flüssigkeit abläuft (WIESE et al 2003).

2.6.2 Immobilisierung des Rhodiums auf feste Träger

Abweichend von der Zweiphasenkatalyse kann die Rückführung des Katalysators auch durch Bindung an einen festen Träger erfolgen. Allerdings gibt es noch keine kommerziell erfolgreiche Heterogenisierung eines homogenen Katalysators. Ursache hierfür ist, dass bisher entwickelte Katalysatoren zu niedrige Standzeiten aufweisen, die auf das Auswaschen der aktiven Spezies vom Trägermaterial zurückzuführen sind.

Die Fixierung des Katalysators an einen festen Träger kann eine kovalente Bindung eines Liganden sein, der dann an dem Metallzentrum koordiniert. ALLUM et al. verwenden 1976 für die Hydroformylierung von 1-Hexen mit Divinylbenzol quervernetztes Polystyrol, auf dessen Oberfläche Triphenylphosphin verankert ist. Die Nachteile organischer Polymerträger liegen neben dem Auswaschen des Katalysators in der geringen mechanischen Belastbarkeit, was den Einsatz in Rührkesselreaktoren ausschließt. Außerdem ist der technische Einsatz aufgrund der thermischen Anfälligkeit des Trägers limitiert (CORNILS et al. 1995).

Die Temperaturbeständigkeit des Trägers kann beim Einsatz von anorganischen Materialien verbessert werden. Es finden unter anderem Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 Verwendung (BISCHOFF et al. 1997, LUFT 1991, RITTER 1985, TRABOLD 1989). Der Metallkomplex wird über bifunktionale Spacermoleküle am Träger verankert. Die Koordination an dem Komplex erfolgt meist über Phosphine, Arsine oder Stibine. Der Spacer ist in der Regel über Silyletherbrücken an den Träger gebunden. Diese Art der Heterogenisierung ist allerdings sehr hydrolyseempfindlich.

MÜNNICH berichtet 2000 über ein Katalysatorsystem, bei dem ein anionischer Rhodium(I)-Komplex infolge dipolarer Wechselwirkungen stabil auf Aktivkohle immobilisiert wird. Das System zeigt gegenüber der homogenen Reaktion von 1-Hexen eine deutliche Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, ist aber immer noch reaktiver als die flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse. Der Katalysator verliert allerdings innerhalb von 100-tägiger Benutzung 30 % seiner Aktivität.

Bei den Supported Liquid Phase Catalysts (SLPC) wird der Katalysator nicht direkt an den Feststoff gebunden, sondern in einem dünnen flüssigen Film gelöst, der auf dem Träger anliegt (Abb. 2.17). Bei der Hydroformylierung kommt ein Spezialfall, die Supported Aqueous Phase Catalysts (SAPC) zum Einsatz. Hier wird Wasser als Flüssigfilm zur Lösung

des Katalysators verwendet. In diesem Fall kann der wasserlösliche Katalysatorkomplex aus dem RCH/RP-Prozess verwendet werden.

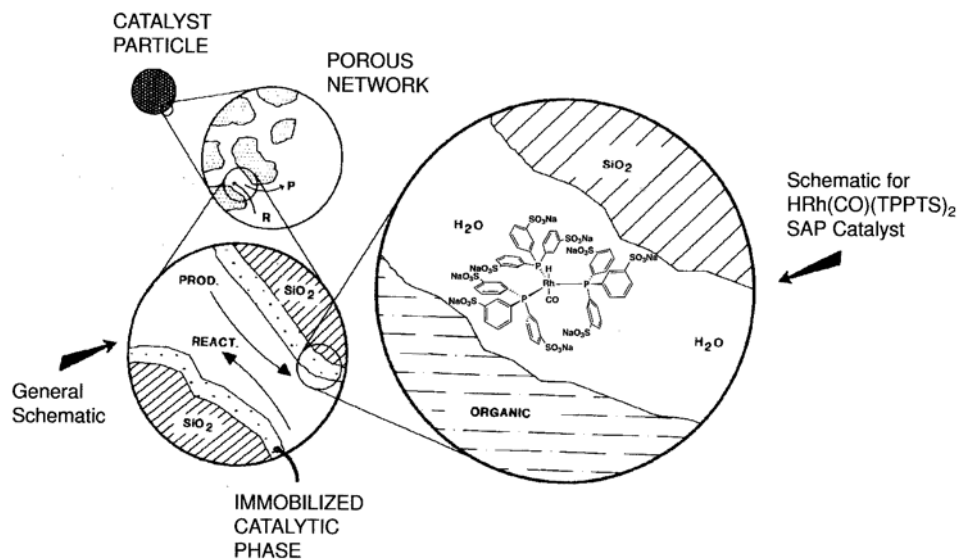


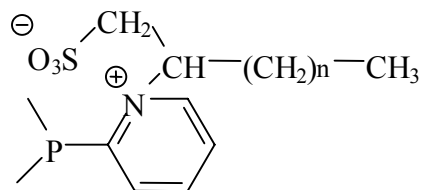
Abb. 2.17: Supported Aqueous Phase Catalysts (FROHNING & KOHLPAINTNER 1998)

Der Wassergehalt des Films hat einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. BUNN et al (1994) berichten von einer Aktivitätssteigerung der Hydroformylierung von 1-Hepten um den Faktor 100, wenn der Wasseranteil von 2,9 auf 9 Gew.-% gesteigert wird. Die Aktivität bleibt aber immer noch hinter der homogenen Reaktion zurück.

2.6.3 Einsatz von amphiphilen Liganden

Bei der Verwendung von amphiphilen Liganden sollen sich die Katalysatorkomplexe bevorzugt an der organisch-wässrigen Grenzfläche aufhalten. Zusätzlich senken die tensidischen Eigenschaften der Liganden die Grenzflächenspannung und erzeugen dadurch eine größere Reaktionsfläche. In dem Liganden werden die Funktionen des wasserlöslich-machenden, hydrophilen Komplexliganden und die Tensidfunktion vereint.

Der Einsatz von amphoteren Liganden vom Sulfobetaintyp (Abb. 2.18) wurde von FELL (1991) untersucht. Sie sind relativ leicht auf der Basis von Tris-(2-pyridyl)phosphan zugänglich.

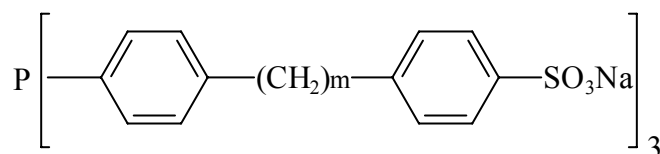


mit $n = 0, 3, 5, 7, 9, 11$

Abb. 2.18: Amphotensidphosphin

Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Einsatz von TPPTS gesteigert werden konnte, allerdings blieben die Ausbeuten mittelmäßig. Erst der Einsatz des höhermolekularen Tensidliganden (mit $n=11$) erbrachte bessere Ergebnisse. Bei den Versuchen fand kein nennenswerter Rhodiumaustrag statt.

Weitere Versuche wurden von HANSON et al. (1994) und VAN LEEUWEN et al. (1995) durchgeführt. Eingesetzt wurden dabei sulfonierte Phosphine des Typs $P[C_6H_4(CH_2)_mC_6H_4-p-SO_3Na]_3$ mit $m=3$ oder 6 (Abb. 2.19).



mit: $m=3,6$

Abb. 2.19: sulfoniertes Tensid

Auch hier zeigten sich bei der Hydroformylierung von 1-Octen leicht verbesserte Reaktionsgeschwindigkeiten. Experimente haben aber gezeigt, dass die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches stark erschwert ist. Außerdem sind die Liganden nur über teure und aufwendige Verfahren verfügbar, so dass ein baldiger Einsatz, trotz der erhöhten Aktivität unwahrscheinlich erscheint.

2.6.4 Nicht-wässrige Systeme

Die wässrige Phase des RCH/RP-Prozesses kann durch alternative Lösemittel mit günstigeren Eigenschaften ersetzt werden. Untersucht wurde der Einsatz von fluorierten Phasen (HORVÁTH 1998), überkritischem Kohlendioxid (JESSOP 1999, KAINZ 1997) und ionischen Flüssigkeiten (KEIM & WASSERSCHIED 2000).

Bei den ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C. Sie besitzen keinen Dampfdruck, was eine destillative Abtrennung der Produkte möglich macht. Durch die geeignete Wahl der Anionen und Kationen kann Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten gegenüber den organischen Flüssigkeiten genommen werden. Durch ein genau angepasstes System können daher gute Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden.

Aber auch hier stehen die höheren Kosten der Lösemittel denen von Wasser gegenüber, so dass sich der Einsatz dieser Stoffe nur im Bereich der Spezialchemikalien rechnen wird.

2.6.5 Einsatz von amphiphilen Zusätzen

Mit der Zugabe eines Tensids kann in der Zweiphasenkatalyse die Grenzfläche zwischen der organischen Phase und der wässrigen Phase vergrößert werden, ohne den Nachteil einer komplizierten Ligandsynthese zu erhalten. Der bewährte und günstige Ligand TPPTS wird weiterhin verwendet. Als geeignet für die mizellare Katalyse bei höheren Olefinen erweisen sich vor allem kationische und Amphotenside. Anionische Tenside rufen ebenfalls eine mizellare Solubilisation des Olefins in der wässrigen Phase hervor, allerdings bewirken die gegenseitigen elektrostatischen Abstoßungen der negativ geladenen Anionensidmizellen mit dem ebenfalls negativ geladenen Rhodiumcarbonyl/TPPTS-Katalysatorkomplex eine Behinderung der Hydroformylierung (FELL 1998). Im Gegensatz dazu entfalten kationische Tenside bereits im prä-mizellaren Bereich eine günstige Wirkung auf die Reaktion, da sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung die Katalysatormoleküle an der Grenzfläche anreichern (LECKEL 1993).

Die Verwendung geeigneter Tensid-Cotensid-Gemische, oder verschiedener nichtionischer Tenside, kann zur Ausbildung einer Mikroemulsion führen. Eine genaue Beschreibung der Eigenschaften einer Mikroemulsion wird in Kapitel 3 gegeben.

3 Mikroemulsionen

Eine Emulsion ist ein fein verteiltes Gemisch von zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten. Die innere oder disperse Phase verteilt sich in kleinen Tröpfchen in der äußeren, kontinuierlichen Phase, dem Dispersionsmittel. Handelt es sich bei den Flüssigkeiten um eine wässrige Lösung und ein organisches Lösemittel, spricht man je nach Phasenlage von einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O) oder einer Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W).

Ist die Emulsion nur durch Zuführung mechanischer Energie hervorgerufen, erhält man eine so genannte ungeschützte Emulsion, die sich schnell wieder entmischt. Die Aufspaltung erfolgt durch das Streben nach höchster thermodynamischer Stabilität, was in diesem Fall gleich dem Zustand der geringsten Grenzfläche ist. Durch Verwendung grenzflächenaktiver Substanzen behindert man die Koaleszenz der Tröpfchen und senkt die Grenzflächenspannung erheblich. Es erhöht sich die kinetische Stabilität und somit die Beständigkeit der Emulsion. Allerdings streben auch diese geschützten Emulsionen dem thermodynamisch bevorzugten entmischten Zustand entgegen.

Bei der Verwendung eines Cotensids oder bei nichtionischen Tensiden kann es zur Ausbildung einer Mikroemulsion kommen. Der Ausdruck wurde 1959 von Schulman eingeführt und bezeichnet einen thermodynamisch stabilen Zustand, der sich in folgenden Punkten von einer Emulsion unterscheidet (SPILGIES 1996).

Mikroemulsionen:

- enthalten Partikel, die mit 10 bis 100 nm Durchmesser um mindestens eine Größenordnung kleiner sind, als die in Emulsionen. Durch Tropfendurchmesser, die kleiner als ein Viertel der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind, erscheinen sie optisch transparent (BEYER 1983). Abb. 3.1 zeigt den Größenvergleich zwischen einer Mizelle und einem Emulsionstropfen.
- bilden sich spontan, Emulsionen dagegen erfordern eine hohe mechanische Arbeit zur Dispergierung.
- sind im Bezug auf die Trennung in Wasser und Öl thermodynamisch stabil; Emulsionen sind bestenfalls kinetisch stabil.

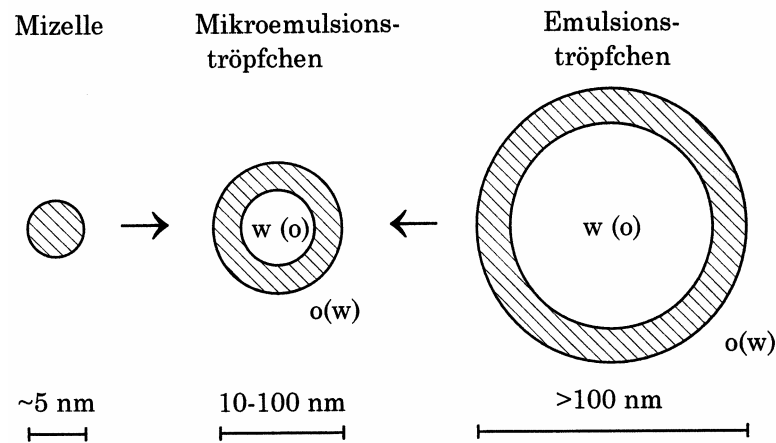


Abb. 3.1: Entstehung einer Mikroemulsion durch Füllen einer inversen Mizelle (links) oder durch Verkleinerung des Tröpfchenradius einer Emulsion (rechts) (HIEMENZ 1986)

Die speziellen Eigenschaften der Mikroemulsionen machen sie für praktische und wissenschaftliche Anwendungen interessant (SPILGIES 1996). So erlaubt die extrem niedrige Grenzflächenspannung von bis zu 10^{-6} mN/m die Bildung von großen, thermodynamisch stabilen Grenzflächen, was bei Reaktionen an der flüssig-flüssig Phasengrenze ein wichtiger Faktor ist. Die Kompartimentierung in Form von Tröpfchen kann zur Durchführung begrenzter chemischer Reaktionen oder zum Transport von Wirkstoffen verwendet werden. Eine neue Anwendung ist der Einsatz zur Emulgierung kleiner Wassermengen in Dieselmotorkraftstoff, um eine sauberere, rußfreiere Verbrennung zu erzeugen (NAWRATH et al. 2005).

Ein besonders interessanter Aspekt ist die reversible Solubilisierung von Substanzen entgegengesetzter Polarität. Durch Steuerung der Temperatur oder Systemzusammensetzung kann eine Phasenumkehr erreicht werden. Ein möglicher Einsatz ist die tertiäre Erdölförderung, wo hochviskoses Erdöl in eine Mikroemulsion überführt und durch das umgebende poröse Gestein gedrückt wird. Durch Phasenumkehr kann die Wasser-Tensidmischung zurückgewonnen werden.

3.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen

Die Zusammensetzung eines ternären Systems aus Wasser, Öl und einem Tensid wird in einem Gibbsschen Phasendreieck dargestellt. Dieses Dreieck kann als Grundfläche zu einem Phasenprisma dienen, wobei die Höhe für die Temperatur genutzt wird (Abb. 3.2). Die Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens ist gering, weshalb sie bei der Darstellung vernachlässigt werden kann.

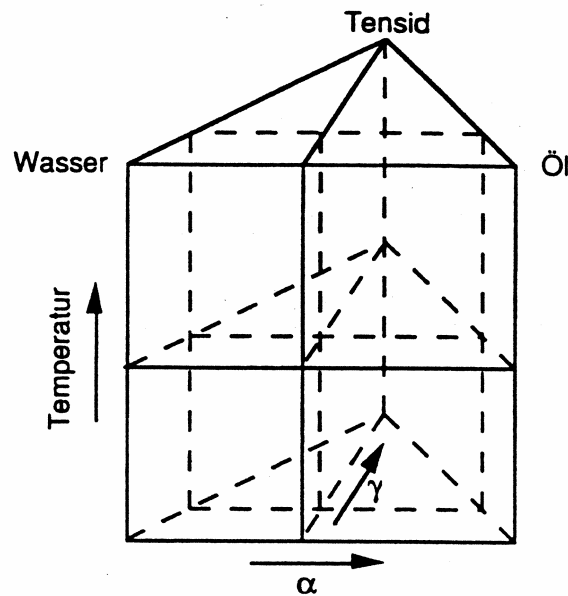


Abb. 3.2: Gibbsches Phasenprisma (WAGNER 1994)

Nach KAHLWEIT (1993) kann das Phasenverhalten aus den drei binären Phasendiagrammen abgeleitet werden. In dem aufgeklappten Phasenprisma in Abb. 3.3a sind die Mischungslücken der binären Phasendiagramme dargestellt. Jedes dieser drei binären Phasendiagramme weist eine Mischungslücke auf. Bei einer Temperatur, in der alle Teilsysteme die Mischungslücke aufweisen, erstreckt sich die Mischungslücke in das Innere des Dreieckdiagramms und bildet dort ein Dreiphasengebiet, dessen Seiten von Zweiphasengebieten und dessen Ecken von Einphasengebieten begrenzt sind (Abb. 3.3b).

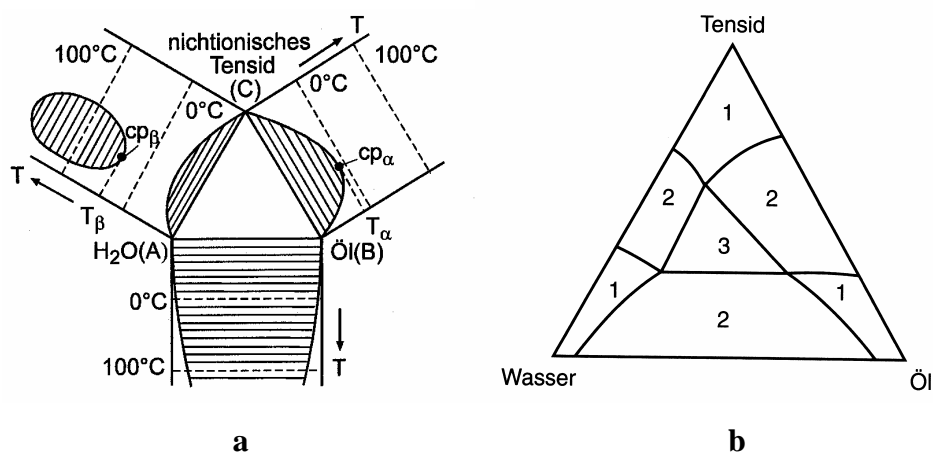


Abb. 3.3: Aufgeklapptes Phasenprisma mit binären Phasendiagramm (KAHLWEIT 1993) und isothermer Schnitt durch ein Phasenprisma (BREZESINSKI, MÖGEL 1993)

Die Bezeichnungen der Phasenzustände wurden von WINSOR (1948) eingeführt. Unterschieden werden vier Zustände, die von Druck, Temperatur und der Zusammensetzung des Gemischs abhängen. 1979 wurde die Bezeichnung der Phasenzustände von KNICKERBOCKER et al. in die auch in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur verbessert (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Nomenklatur der Phasenzustände

WINSOR (1948)	KNICKERBOCKER et al. (1979)	Beschreibung
Typ I	$\underline{2}$	zwei Phasen: eine O/W-Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer reinen Öl-Überschussphase
Typ II	$\bar{2}$	zwei Phasen: eine W/O-Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer reinen wässrigen Überschussphase
Typ III	3	drei Phasen: eine mittlere Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer wasser- und einer ölreichen Überschussphase
Typ IV	1	eine Phase: eine Mikroemulsion, in der Wasser oder Öl vollständig durch das Tensid solubilisiert ist
-	$\bar{2}$	zwei Phasen: das Tensid liegt gelöst vor, keine Mikroemulsion

Zur übersichtlicheren Darstellung des Phasenverhaltens ist es sinnvoll, vertikale Schnitte durch das Phasenprisma zu legen (Abb. 3.4). Zur Bezeichnung der Schnitte werden die Größen α und γ definiert. α beschreibt den Massenbruch des Öls in der Öl-Wasser-Mischung und γ steht für den Massenanteil des Tensids im gesamten Gemisch:

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}}, \quad \gamma = \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}} \quad (5), (6).$$

Teilweise werden auch Volumenbrüche definiert:

$$\phi = \frac{V_{\text{Öl}}}{V_{\text{Öl}} + V_{\text{Wasser}}}, \quad \phi_c = \frac{V_{\text{Tensid}}}{V_{\text{Tensid}} + V_{\text{Öl}} + V_{\text{Wasser}}} \quad (7), (8).$$

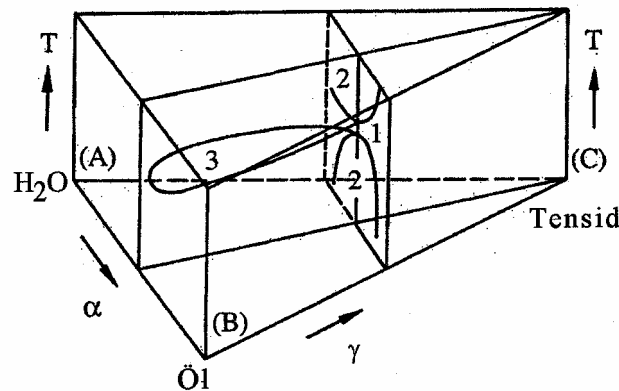


Abb. 3.4: Phasenprisma mit Schnitten bei $\alpha = \text{const.}$ und $\gamma = \text{const.}$ (LADE 2000)

Die pseudobinären Diagramme, die sich durch die Schnitte in Abb. 3.4 ergeben, sind in Abb. 3.5 und Abb. 3.6 dargestellt. Sie eignen sich zur Erläuterung der Entwicklung des ternären Systems (SPILGIES 1996). Wegen der Form des Phasenverhaltens wird die Darstellung bei konstantem Tensidanteil auch Phasenfisch genannt.

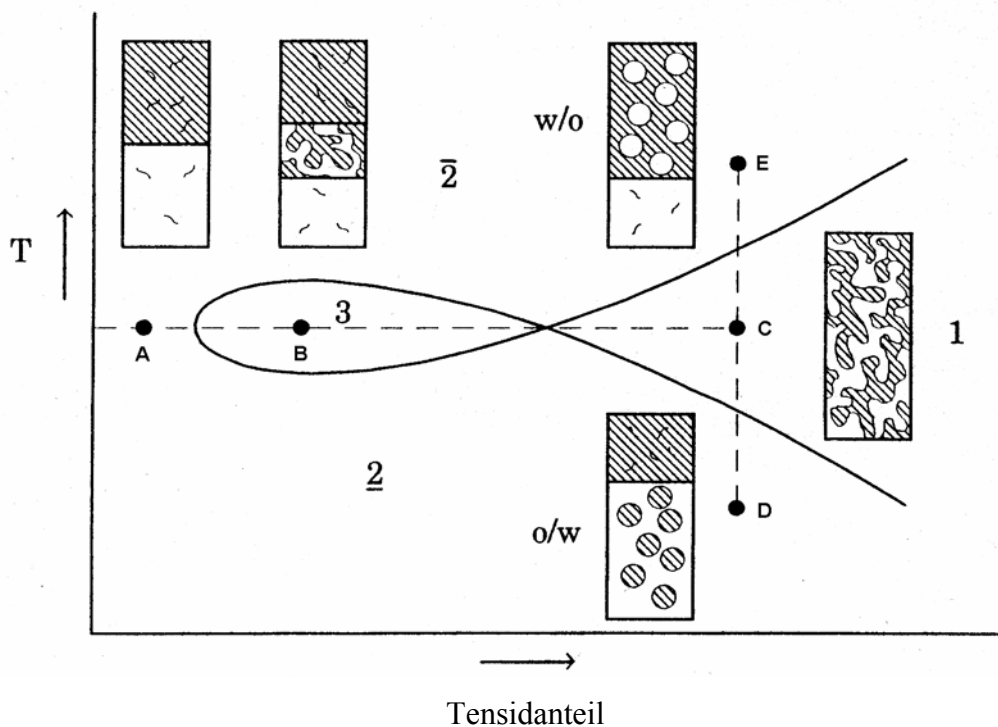


Abb. 3.5: Temperaturabhängiges Phasenverhalten bei konstantem α (SPILGIES 1996)

An Punkt A liegen zwei getrennte Phasen vor. Das Amphiphil löst sich in den Phasen oder sammelt sich an der Grenzfläche an. Die Grenzflächenspannung sinkt, es kommt jedoch nicht zur Ausbildung der Mikroemulsion. Durch die Erhöhung der Amphiphilmenge über die

kritische Mikroemulsionskonzentration ($c_{\mu c}$) hinaus, gelangt man in dem Beispiel zu Punkt **B**. Hier bildet sich eine dritte Phase aus, wo Öl- und Wasserdomänen durch eine Tensidschicht getrennt vorliegen. Die Dichte der Mikroemulsionsphase liegt zwischen der Öl- und der Wasserphase und wird daher oft auch als Mittelphase bezeichnet.

Die Struktur der Domänen hängt stark von der Zusammensetzung des Systems ab. Bei geringen Anteilen der dispergierten Komponente liegt diese in Tröpfchen vor. Steigt die Konzentration, wachsen die Tropfen bis beide Flüssigkeiten kontinuierlich nebeneinander vorliegen. Elektronenmikroskopische Bilder von JAHN und STREY (1988), die mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik aufgenommen wurden, zeigen eine bikontinuierliche Schwammstruktur, wobei sowohl konkave als auch konvexe Grenzflächenkrümmungen auftreten. Das System ist im hohen Maß dynamisch, die Konzentrationsfluktuationen liegen im Bereich von Millisekunden (SCHLÜPEN 2000).

Erreicht die Amphiphilkonzentration einen Wert, der ausreicht, beide Exzessphasen in sich aufzunehmen, geht das System in eine einzige bikontinuierliche Mikroemulsion über (Punkt **C**). Es entsteht eine opaleszent homogene Flüssigkeit. Bewegt man sich zu höheren oder niedrigeren Temperaturen (Punkt **D** und **E**), ändert sich zuerst die bikontinuierliche Struktur zu einer dispersen Tröpfchenanordnung, bevor sich eine Exzessphase der dispergierten Flüssigkeit ausbildet. In Abb. 3.6 ist bei konstantem Öl/Wasser-Verhältnis der Übergang von der W/O-Tröpfchendispersion über die bikontinuierliche Anordnung zur O/W-Tröpfchendispersion zu sehen.

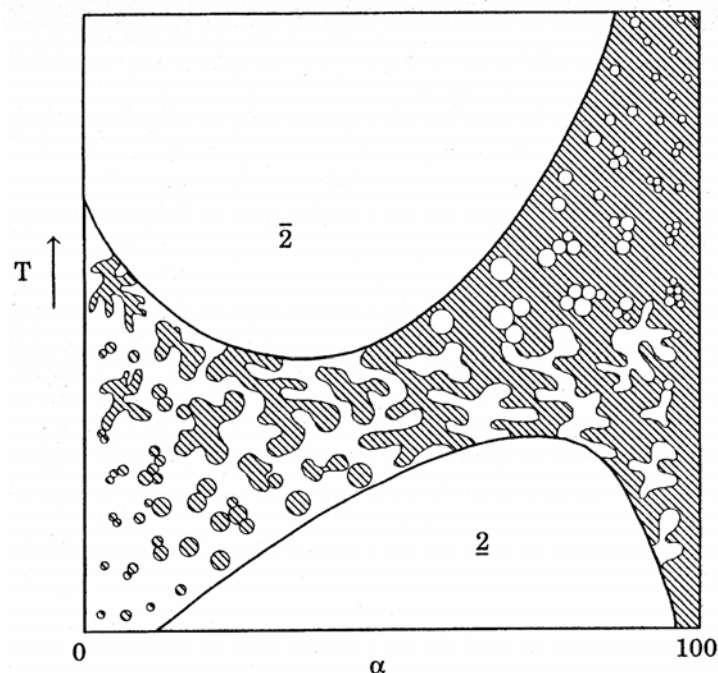


Abb. 3.6: Temperaturverhalten bei $\gamma = \text{const.}$ (KNOCHE & SCHOMÄCKER 1989)

Die Phasenabfolge lässt sich durch die Hydratisierung des Tensids erklären. Bei niedrigen Temperaturen liegen viele Wasserstoffbrücken vor. Das Amphiphil ist dadurch gut wasserlöslich. Steigt die Temperatur, wird das Tensid dehydratisiert. Zusätzlich verbessert sich die Solvation des lipophilen Teils. Die Mischbarkeit von Wasser und Tensid lässt nach und es bildet sich eine wässrige Exzessphase. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es zur Phasenumkehr. Das Tensid wird bevorzugt in der Ölphase gelöst und die organische Überschussphase in die Mikroemulsionsphase aufgenommen.

Die beschriebenen Phasenzustände lassen sich experimentell gut beobachten, vor allem wenn eine Phase eingefärbt ist. Bei den Lösungen in Abb. 3.7 wurde die braune Katalysatorlösung als wässrige Phase verwendet.



Abb. 3.7: Katalysatorlösung/1-Octen/Lutensol[®] ON70-Gemische in verschiedenen Phasenzuständen

Im ersten Glas liegt eine einphasige Mikroemulsion vor. Die wässrige Phase verteilt sich über das ganze Flüssigvolumen. Die Lösung ist ungetrübt, es kommt zu keiner Lichtbrechung. Die Tropfengröße muss demnach kleiner als ein Viertel der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sein. Bei der zweiphasigen Mikroemulsion zeigt die klare organische Phase die Abwesenheit des Katalysators an. Dies wäre ein Zustand, in dem man den Katalysator mit dem Tensid gut abtrennen und zurückführen könnte. Im letzten Glas sind die drei Phasen

deutlich zu erkennen. Die leichte Einfärbung der mittleren Phase zeigt das Vorhandensein von wässriger wie auch organischer Flüssigkeit. Die milchig trübe Farbe deutet auf eine schwammartige Struktur mit relativ großen Domänen hin.

3.2 Charakterisierung des Phasenverhaltens

Um die Lage und Ausdehnung eines Phasenfisches zu beschreiben, werden charakteristische Größen definiert (Abb. 3.8). Die minimale Tensidmenge, die gebraucht wird, um eine Mikroemulsion zu erzeugen, also die $c_{\mu c}$, wird mit γ_0 bezeichnet. Am Übergang des „Fischkörpers“ zum „Fischschwanz“ befindet sich der Inversionspunkt \tilde{x} mit dazugehörigen Koordinaten $\tilde{\gamma}$ oder $\tilde{\phi}_c$ und \tilde{T} . Hier invertiert der Emulsionstyp und der Dreiphasenbereich wechselt in die einphasige Mikroemulsion. $\tilde{\gamma}$ bezeichnet somit die minimale Konzentration, die benötigt wird um eine makroskopisch homogene Mischung aus Wasser und Öl herzustellen, und ist somit ein Maß für die Effizienz des Tensids.

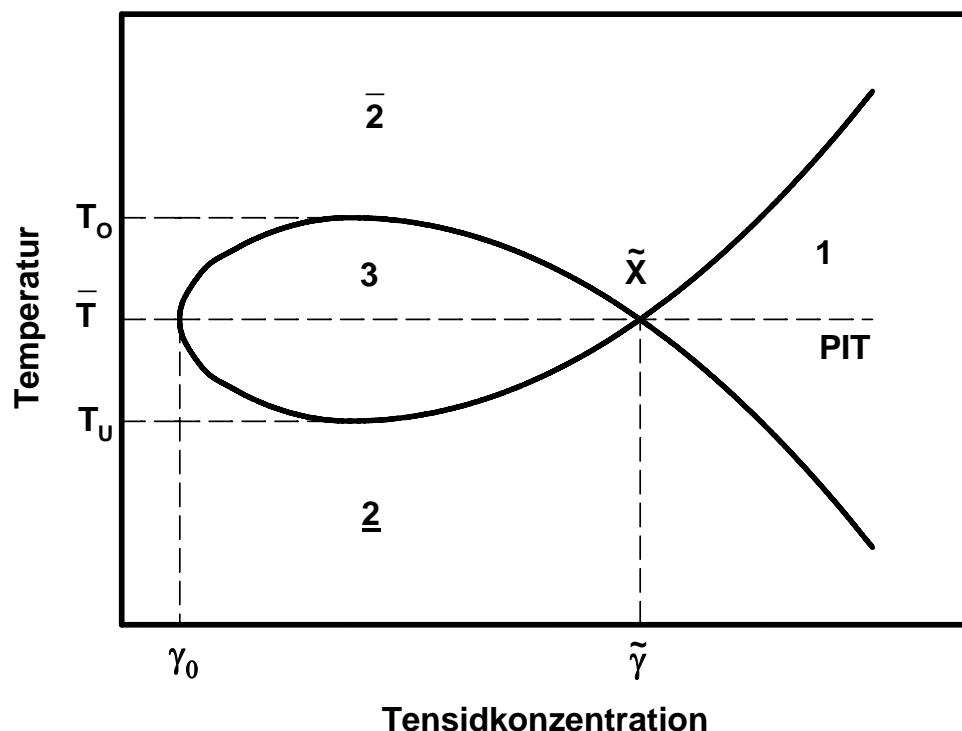


Abb. 3.8: Bezeichnungen des Phasenfisches

T_O und T_U sind der obere und untere Rand des Dreiphasengebietes. Der Mittelwert aus beiden Größen ergibt die mittlere Temperatur \bar{T} des Phasenfisches. Diese Temperatur wird auch Phaseninversionstemperatur (PIT) oder HLB-Temperatur genannt. Das Tensid liegt in

seiner hydrophilen-lipophilen Balance vor. Die Löslichkeit des Tensids ist demnach in beiden Phasen gleich. An dieser Linie kommt es zur Phasenumkehr von der Öl-in-Wasser-Emulsion zur Wasser-in-Öl-Emulsion. Die mittlere Temperatur \bar{T} hängt in regelmäßiger Weise von den hydrophilen Eigenschaften des Tensids und der Polarität der organischen Flüssigkeit ab (DÖRFLER 1994). Die in Abb. 3.9 dargestellten Zusammenhänge zeigen, dass ionische und nichtionische Tenside einen entgegengesetzten Verlauf haben. Am auffälligsten ist die erheblich geringere Elektrolytempfindlichkeit der Niotenside. Bei ionischen Tensiden wird die hydrophile, ionische Kopfgruppe durch Elektrolyte aus dem Wasser verdrängt, während bei nichtionischen Tensiden die Elektrolyte nur mit dem Hydratwasser der Kopfgruppe konkurrieren, was sich auf das Phasenverhalten nur untergeordnet auswirkt.

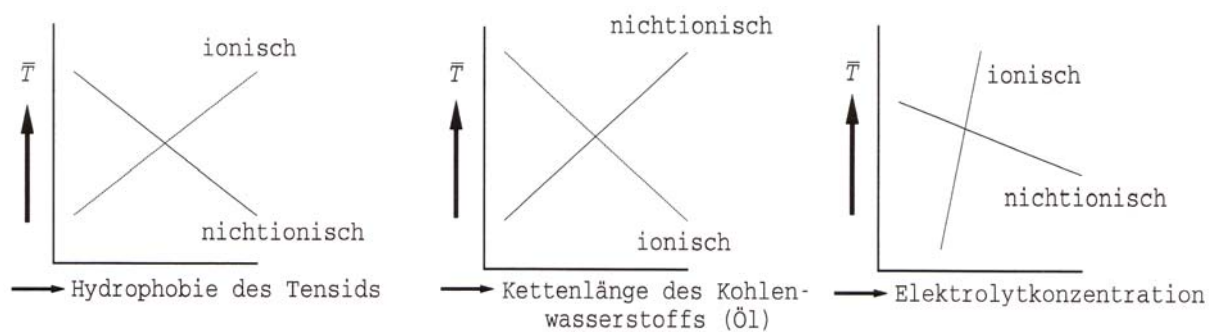


Abb. 3.9: Vereinfachte Darstellung der Abhängigkeiten von T (DÖRFLER 1994)

SOTTMANN (1997) hat den Einfluss des Öl/Wasser-Volumenverhältnisses ϕ zwischen 0,1 und 0,9 untersucht. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde in Abb. 3.10 von den meisten Phasenflächen nur der Bereich um den Effizienzpunkt \tilde{x} dargestellt.

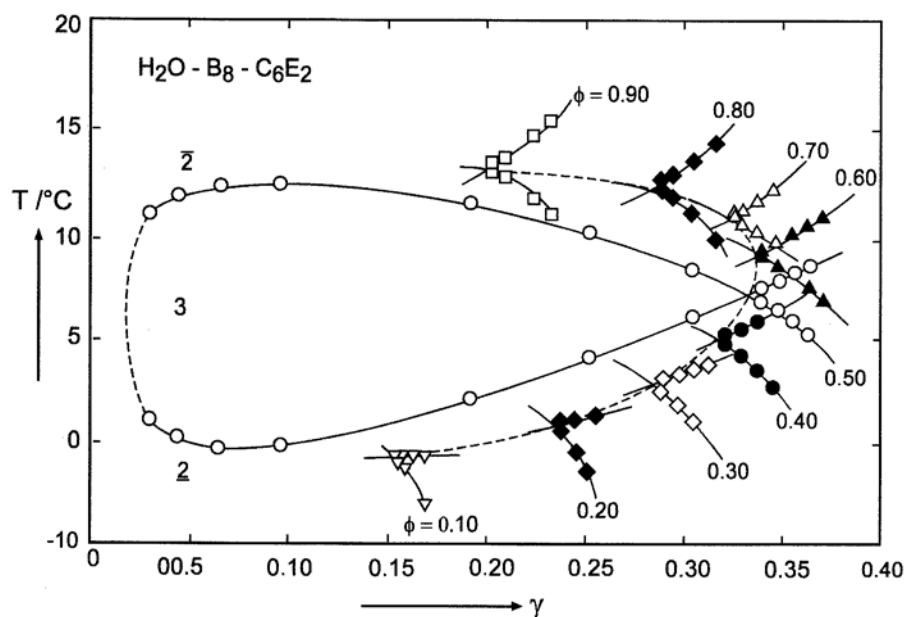


Abb. 3.10: Effizienz des Tensids bei Variation von ϕ (SOTTMANN 1997)

Der Kreuzungspunkt \tilde{x} verläuft als Funktion der Temperatur auf einer parabelförmigen Kurve mit einem Maximum bei $\phi \approx 0,5$. Bei geringerem Wassergehalt sinkt \bar{T} , und es wird weniger Tensid benötigt um eine einphasige Mikroemulsion zu erhalten. Bei einem hohen Ölanteil im Gemisch muss das Tensid hydrophober werden, um eine gleiche Emulgierwirkung zu entfalten.

Sind die Flüssigkeiten verunreinigt, etwa durch Salze oder Fette, oder wenn technische Tensidgemische verwendet werden, so neigt sich der Phasenfish (Abb. 3.11).

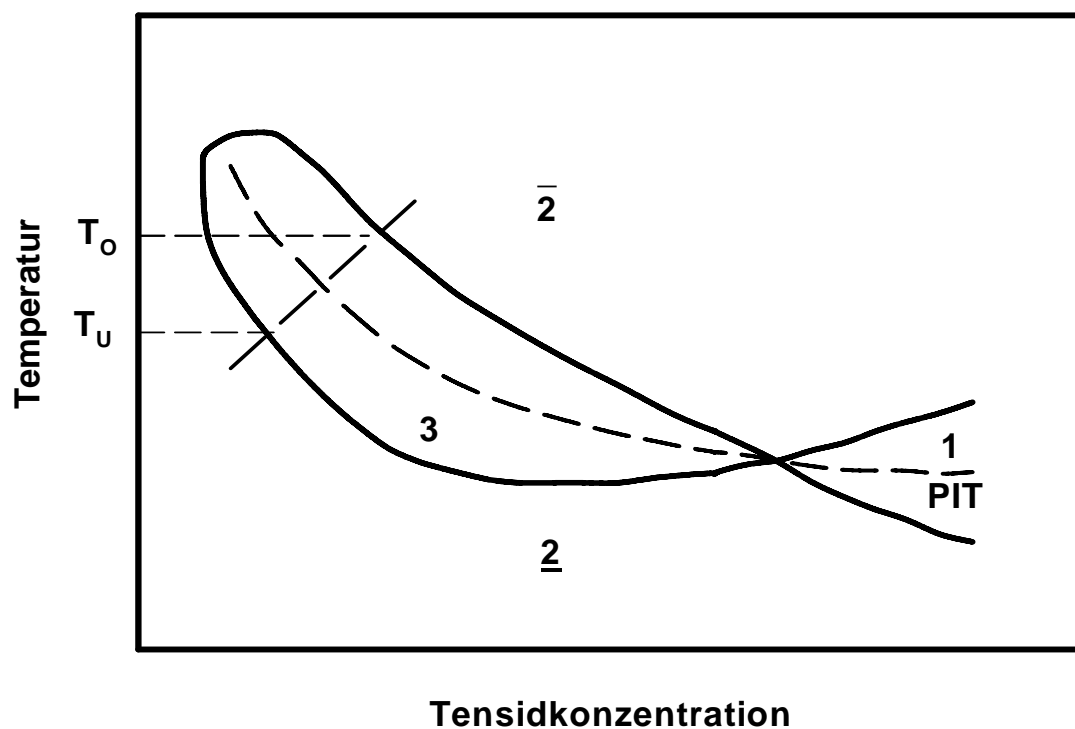


Abb. 3.11: Geneigter Phasenfish

Die Breite des Phasenfishes ist nun nicht mehr aus der Differenz der oberen (T_O) und unteren (T_U) Grenze zu bestimmen. Hierzu muss eine Senkrechte auf den Verlauf der mittleren Temperatur \bar{T} gebildet werden.

3.3 Domänengröße

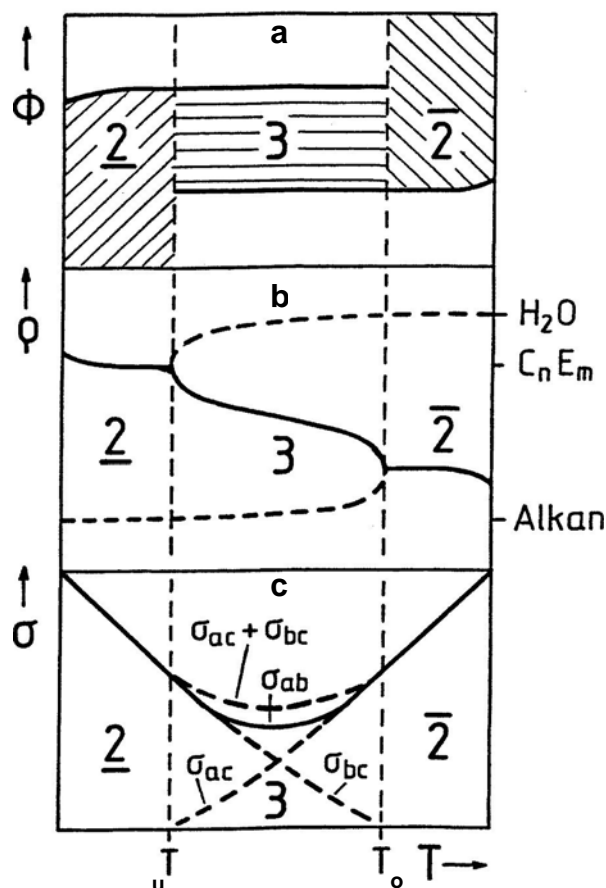
Die mittlere Domänengröße ξ in der bikontinuierlichen Mikroemulsion lässt sich auf Basis geometrischer Überlegungen berechnen. Es existieren verschiedene Strukturmodelle, welche die Unterteilung von Wasser- und Öldomänen beschreiben (STUBENRAUCH 1997).

DE GENNES und TAUPIN (1982) unterteilen die bikontinuierliche Struktur in Kuben mit der Kantenlänge ξ , und dem Volumen ξ^3 . Man stellt sich nun vor, dass jeder Würfel entweder mit Wasser oder mit Öl gefüllt ist. Für ein gedachtes Gitter mit sechs nächsten Nachbarn ergibt sich für ξ :

$$\xi = 6 \frac{v_c}{a_c} \frac{\phi (1-\phi)}{\phi_c} \quad (9),$$

wobei v_c das Volumen eines Tensidmoleküls und a_c der Platzbedarf an der Grenzfläche ist. Bei dispersen Mikroemulsionen ist ξ ein direktes Maß für den Tropfendurchmesser. TALMON und PRAGER (1978) beschreiben die Domänen nicht als Würfel sondern als unregelmäßige Polyeder, verwenden aber ebenfalls den in Gleichung (9) beschriebenen Zusammenhang. Allerdings wird ein Vorfaktor von $a = 5,8$ anstelle von $a = 6$ verwendet.

3.4 Parameterverhalten bei Phaseninversion



Unterliegt das System einem Wechsel des Phasenzustandes, ändern sich Parameter wie das Phasenvolumen, die Dichte oder die Grenzflächenspannung. Deren Verlauf skizziert STUBENRAUCH (1997) wie in Abb. 3.12 dargestellt.

Abschnitt (a) zeigt den Verlauf der Phasenvolumina Φ bei der Folge $\underline{2}$ -3- $\bar{2}$. Die schraffierten Flächen stellen die Mikroemulsionsphase dar, deren Volumen logarithmisch zunimmt, bis bei T_u die O/W Mikroemulsion in eine wasserreiche und tensidreiche Phase zerfällt. Bei T_o vereint sich dann die Ölphase mit der Mittelphasenmikroemulsion. Die Volumina der verbleibenden Überschussphasen bleiben bei diesem Vorgang unverändert.

Abb. 3.12: Wechsel des Phasenzustandes
(STUBENRAUCH 1997)

Am temperaturabhängigen Verlauf der Dichte ρ (Abschnitt **b**) kann die Wandlung des Tensids von hoher Hydro- zur Lipophilie verfolgt werden. Das Tensid geht von der Wasserphase in die Ölphase über. Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf der Dichte in der Mikroemulsionsphase an, die gestrichelte Linie die der Exzessphase. An den Phasenübergängen sind die Dichten der Mikroemulsionsphasen identisch. Im Dreiphasenbereich nimmt die Dichte innerhalb der mittleren Phase ab, da aus der zunächst wasserreichen O/W- eine ölreiche W/O-Mikroemulsion wird.

In Abschnitt **c** durchläuft die Grenzflächenspannung σ_{ab} zwischen Wasser und Öl in der Mitte des Dreiphasengebietes, an der PIT, ein Minimum. Das Minimum kommt zustande, da am Beginn des Dreiphasengebietes (T_U) die untere Phase in eine wässrige und tensidreiche Phase zerfällt. Hier muss die Grenzflächenspannung σ_{ac} (Wasser/Tensid) bei Null beginnen und streng monoton steigen. Weil sich bei T_O die tensidreiche Phase mit der ölreichen Phase vereinigt, ist die Grenzflächenspannung σ_{bc} (Öl/Tensid) an diesem Punkt ebenfalls Null. Aus Stabilitätsgründen gilt (WIDOM 1982):

$$0 < \sigma_{ab} \leq \sigma_{ac} + \sigma_{bc} \quad (10),$$

wobei die Ungleichheit bei unvollständiger Benetzung und die Gleichheit bei vollständiger Benetzung der Wasser-Öl Grenzfläche durch die mittlere Phase gilt. Das Minimum ist daher zwingende Folge der entgegengesetzten Temperaturabhängigkeiten der Grenzflächenspannungen σ_{ac} und σ_{bc} . Eine Folge der minimalen Grenzflächenspannung ist die Änderung der Krümmung der Grenzfläche. Für gekrümmte Flächen können zwei Hauptkrümmungen c_1 und c_2 definiert werden, die orthogonal aufeinander stehen und Kehrwert der Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 sind:

$$c_1 = \frac{1}{r_1} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{1}{r_2} \quad (11), (12).$$

LADE (2001) nimmt an, dass die Temperaturabhängigkeit der beiden Hauptkrümmungen zumindest im Bereich des Dreiphasengebietes eine lineare Temperaturabhängigkeit aufweist:

$$c_1 = C (T_O - T) \quad \text{und} \quad c_2 = C (T_U - T) \quad (13), (14).$$

Der Vorfaktor C steht für den Temperaturkoeffizienten der mittleren Krümmung, der von LADE (2001) mit experimentellen Ergebnissen aus SOTTMANN (1997) durch:

$$C = 9,5 \text{ nm}^{-1} \frac{\tilde{\phi}_c}{T_O - T_U} \quad (15)$$

dargestellt wird. Die zentralen Eigenschaften der gekrümmten Flächen sind ihre mittlere Krümmung H und ihre Gauss'sche Krümmung K , die sich aus den beiden Hauptkrümmungen berechnen lassen:

$$H = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) \quad \text{und} \quad K = c_1 c_2 \quad (16), (17).$$

Das Vorzeichen der Gauss'schen Krümmung zeigt die Topologie der Struktur. In einer bikontinuierlichen Mikroemulsion erhält man $K \leq 0$, während $K > 0$ für eine abgeschlossene Struktur innerhalb einer kontinuierlichen Phase steht. Der Vorzeichenwechsel von K wird in der Literatur häufig als Perkolationsgrenze bezeichnet.

Bei Verringerung der Grenzflächen-spannung verkleinert sich die Krümmung der Tropfen, bis die dispergierten Kugeln in eine bikontinuierliche Mikroemulsion übergehen. An der Phaseninversionstemperatur (PIT) ist die mittlere Krümmung H schließlich Null und wechselt bei weiterer Temperaturerhöhung das Vorzeichen. Die ölgefüllten Mizellen ($H > 0$) invertieren zu gequollenen Mizellen ($H < 0$) (Abb. 3.13).

Die sich einstellende mittlere Krümmung wird durch die Kettenlänge des Öls, die hydrophilen und hydrophoben Teile des Tensids und den Zusatz von Salzen, Cotensiden und anderen Komponenten beeinflusst. Verlängert man beispielsweise die hydrophile Kette eines Tensids, bewirkt man eine Krümmung in Richtung

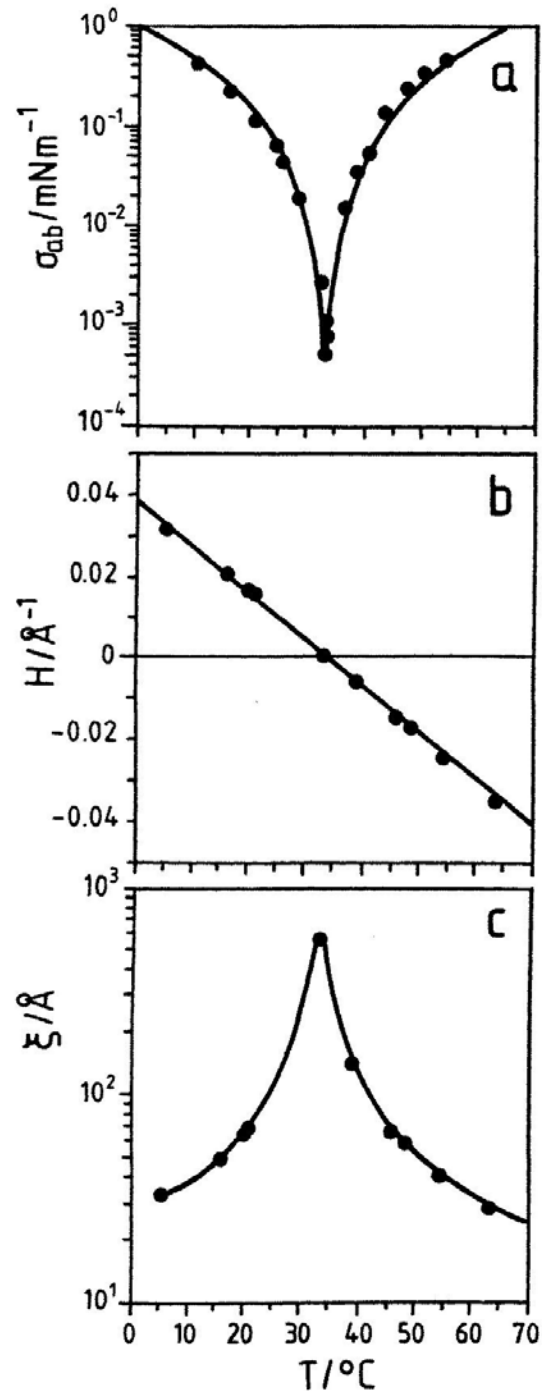


Abb. 3.13: Temperaturabhängigkeiten
(STUBENRAUCH 1997)

der Ölphase. Es bilden sich O/W Strukturen. In einem gegebenen System ist die mittlere Krümmung hauptsächlich eine Funktion der Temperatur. Sie geht einher mit der Hydratisierung, also der Hydrophilie des Tensids. Die Temperaturabhängigkeit von H wurde von STREY (1994) beschrieben:

$$H = C(\bar{T} - T) \quad (18).$$

Aus Abb. 3.13 geht hervor, dass die Grenzflächenspannung σ_{ab} , die mittlere Krümmung H und die Domänengröße ξ direkt miteinander korrelieren. Bei \bar{T} , wo die mittlere Krümmung Null ist, hat die Grenzflächenspannung ein Minimum und die Domänengröße ein Maximum. Der Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und der Domänengröße wurde schon in frühen theoretischen Überlegungen von VOLMER (1927, 1957) und REHBINDER (1958) hergestellt. Demnach soll sich eine thermodynamisch stabile Mikroemulsion nur dann ausbilden, wenn die Grenzflächenspannung pro Mikroemulsionströpfchen vergleichbar mit der thermischen Energie wird, d.h.:

$$\sigma_{ab}\xi^2 \cong k_B T \quad (19),$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B . Eine Reihe von Untersuchungen hat gezeigt, dass die Grenzflächenspannungen durch diese Gleichung nur halbquantitativ beschrieben werden können (STREY 1994, BINKS et al. 1989, LEE et al. 1990). SOTTMANN (1994) schlägt ein biege-elastisches Experiment vor, bei dem die Energie gemessen wird, die für die Schaffung neuer makroskopischer Grenzflächen verbraucht wird. Nach LEITÃO et al. (1996) ist diese gleich der benötigten biegeelastischen Energie des stark gekrümmten mikroskopischen Tensidfilms. Unter Berücksichtigung der HELFRICH-Gleichung (1973) erhält man für die Grenzflächenspannung (LADE 2000, LEITÃO et al. 1996):

$$\sigma_{ab} = \sigma_{ab}^{\min} \left\{ \frac{2\kappa + \bar{\kappa}}{\bar{\kappa}} \left[\frac{2(T - \bar{T})}{T_O - T_U} \right]^2 + 1 \right\} \quad (20),$$

mit $\bar{\kappa}$ und κ , den biegeelastischen Konstanten des amphiphilen Films. κ ist ein Maß für die Steifigkeit des Films und $\bar{\kappa}$ drückt die Topologie der Grenzfläche aus.

Die minimale Grenzflächenspannung ist am Ort der maximalen Domänengröße $\bar{\xi}$ und mittleren Temperatur \bar{T} nach (19) durch folgenden Ausdruck gegeben (LADE 2000):

$$\sigma_{ab}^{\min} = \frac{k_B \bar{T}}{\bar{\xi}^2} \quad (21).$$

3.5 Hydroformylierung in Mikroemulsion

Die beschriebenen Eigenschaften der Mikroemulsion zeigen, dass es sich um ein günstiges Reaktionssystem für die Hydroformylierung höhermolekularer Olefine handelt. Die niedrige Grenzflächenspannung erzeugt eine große Reaktionsfläche zwischen der wässrigen und der organischen Phase. Durch die spontane Bildung ist es unnötig, viel Energie für die Dispergierung der Phasen zu investieren. Die Temperaturabhängigkeit des Systems erlaubt eine einfache Abtrennung des Katalysators und des Tensids. Durch geeignete Wahl der Reaktionstemperatur kann die Reaktion in der Nähe der Phaseninversionstemperatur schnell ablaufen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Temperatur in den Bereich der 2-Mikroemulsion gesenkt. Hier liegt das Tensid größtenteils in der wässrigen Phase vor, die dann zusammen mit dem Katalysator zurückgeführt werden kann.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen und Patente, die sich mit der Hydroformylierung in mizellarer Umgebung beschäftigen. Die Firmen RUHRCHEMIE AG (1985), JOHNSON MATTHEY (1990) und HOECHST AG (1993) setzen quartäre Ammoniumsalze zur Vergrößerung der Grenzschicht ein. Bei den Hydroformylierungen der höheren Olefine (C_6 bis C_{14}) wurden Verbesserungen der Reaktionsgeschwindigkeit um Faktoren von zwei bis zwanzig berichtet.

Im Patent der HOECHST AG von 1997 kommen nichtionische Polyethylenglycolether zum Einsatz. Hier werden deutlich Steigerungen der Ausbeuten erreicht. Zudem nimmt die Aktivität des Katalysator-Tensidsystems auch bei achtfacher Wiedereinsetzung nicht ab.

Hydroformylierungen in Mikroemulsionen werden in den Patenten der ENIRICERCHÉ S.p.A. (1990) und der RWE-DEA AG (1998) beschrieben. Hier kommen nichtionische Tenside oder anionische Tenside mit Cotensid zum Einsatz. Beide Patente beschreiben die Hydroformylierung von 1-Dodencen mit guten Umsätzen.

Arbeiten von RENKEN (1998) haben gezeigt, dass durch den Einsatz einer Mikroemulsion bei der Hydroformylierung von 1-Octen die *TOF* von 24 h^{-1} auf 568 h^{-1} steigen kann.

In den Dissertationen von HAUMANN (2001) und ÜNVEREN (2004), beide aus der Arbeitsgruppe Schomäcker, wird das nichtionische Tensid Marlipal ($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) verwendet. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt hier bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen, in der Nähe der *c_{mc}* der Mikroemulsion. Das Phasenverhalten der Mikroemulsion hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt MIYAGAWA (2002). Er verwendet nichtionische Tenside des Typs Alkylpolyethylenglycolether. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird ebenfalls bei sehr kleinen Tensidkonzentrationen erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit leicht ab.

4 Material und Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Versuchsreaktor zur Durchführung von Hydroformylierungen aufgebaut und die Methoden zur Realisierung und Auswertung der Experimente entwickelt.

Zur Korrelation der Hydroformylierungsexperimente mit dem Einfluss der Tenside wurden Diagramme zum Phasenverhalten verschiedener Öl/Wasser/Tensid-Gemische aufgenommen.

Die verwendeten Geräte und Materialien, sowie die angewendeten Methoden werden in diesem Kapitel vorgestellt.

4.1 Chemikalien

Für die Experimente wurden Chemikalien verwendet, welche über den Chemikalienhandel erhältlich sind. Ausnahmen davon bilden das Tris(*m*-sulfonatophenyl)phoshin Trinatriumsalz (TPPTS), welches in 25-prozentiger wässriger Lösung von der Celanese Corporation zur Verfügung gestellt wurde, und die nichtionischen Tenside der Lutensol[®] ON Marke der BASF AG.

Bei den Lutensol[®] ON Tensiden handelt es sich um Alkylpolyethylenglycolether auf Basis eines kurzkettigen, gesättigten Fettalkohols. Die wichtigsten technischen Daten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Ihre Konstitution wird durch folgende allgemeine Strukturformel wiedergegeben:



oder vereinfacht als C_iE_j ausgedrückt, wobei E den hydrophilen Teil beschreibt, und C den Kohlenstoffrest.

Die Lutensol[®] ON Tenside sind zu mindestens 90% biologisch abbaubar und aufgrund ihrer ausgeprägten oberflächenaktiven Eigenschaften vielseitig verwendbar. Wegen ihrer ausgezeichneten Emulgier-, Wasch- und Dispergierwirkung werden sie bevorzugt als Bestandteil von Industrie-, Gewebe- und Haushaltsreinigern verschiedener Art eingesetzt. Sie bestehen wegen ihrer technischen Herstellung aus komplexen Isomeren- und Homologengemischen und können in ihren Eigenschaften von Charge zu Charge leicht schwanken.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der Lutensol® ON Tenside

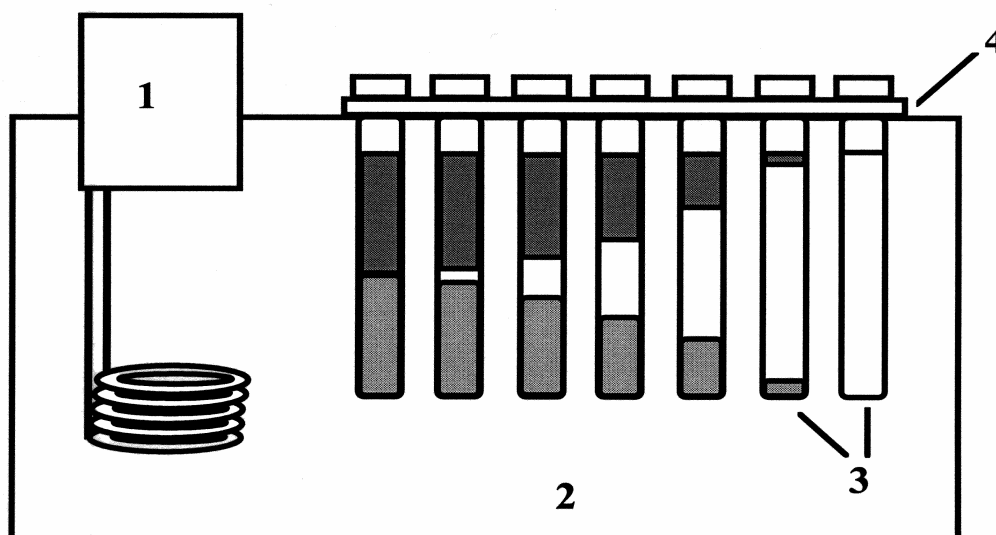
Tensidname	Ethoxylierungsgrad ¹ j	Alkylkette i	cmc ² /kg*m ⁻³	Molmasse /g*mol ⁻¹	HLB- Wert
Lutensol® ON 50	5	10	0,32	ca. 380	ca. 11,5
Lutensol® ON 70	7	10	0,6	ca. 470	ca. 13
Lutensol® ON 80	8	10	95	ca. 510	ca. 14
Lutensol® ON 110	11	10	65	ca. 640	ca. 15

1: Mittelwert; 2: bei 25 °C in Wasser

4.2 Bestimmung des Phasenverhaltens

4.2.1 Aufbau der Versuchsanordnung

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens diente die in Abb. 4.1 dargestellte Apparatur. Sie besteht aus einem gläsernen Temperierbecken mit einem Fassungsvermögen von ca. 25 L. Auf dem Becken befindet sich eine Metallbrücke mit 13 Bohrungen, in die Reagenzgläser eingehängt werden. Als Temperierflüssigkeit dient Monoethylenglycol. Die maximalen Temperaturschwankungen liegen bei $\pm 0,1$ K. Eine Lampe, die sich hinter dem Thermostatisierbecken befindet, erleichtert die Beobachtung der Phasenauftrennung. Zur Bestimmung der Volumina der einzelnen Phasen sind die Reagenzgläser mit einer Skala versehen.



1 Einhängethermostat; 2 Thermostatisierbecken mit Monoethylenglycol;
3 Gewindereagenzgläser mit Schraubdeckel; 4 Metallbrücke mit Bohrungen

Abb. 4.1: Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung des Phasenverhaltens

4.2.2 Versuchsdurchführung

Die Komponenten Öl, Tensid und Wasser bzw. Katalysatorlösung werden in die einzelnen Reagenzgläser eingewogen. Insgesamt beträgt die Masse an Öl und Wasser bzw. Katalysatorlösung 4 g. Zu diesem Gemisch werden je nach Tensidgehalt γ (2 % - 30 %) die entsprechenden Massen an Tensid hinzugegeben.

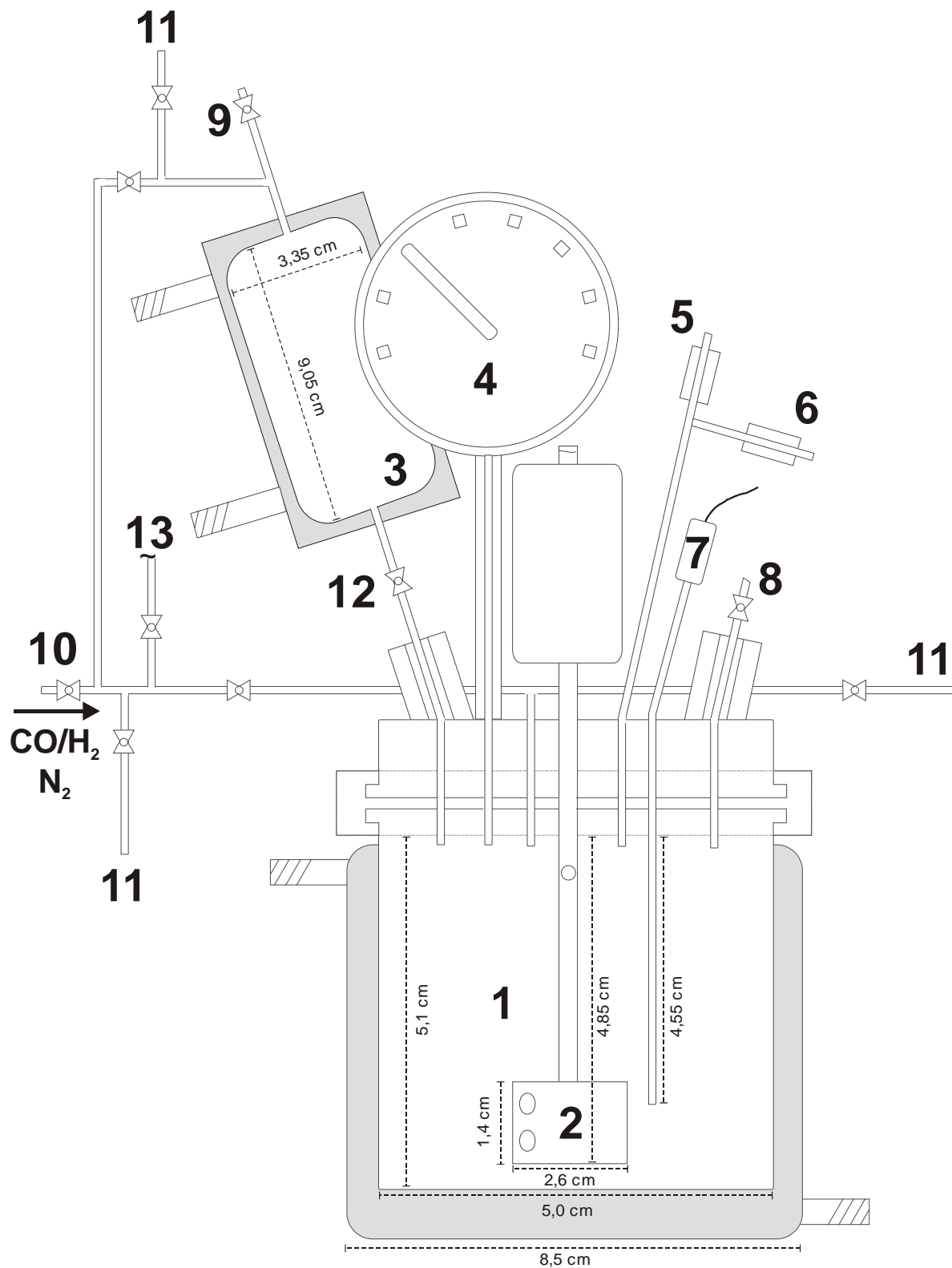
Die Messungen werden in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 100 °C vorgenommen. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden die Proben kräftig geschüttelt. Zur Registrierung des Phasenzustands wird nach dem Schütteln der Proben ausreichend lange gewartet, bis sich das Phasengleichgewicht eingestellt hat. Dann werden die Volumina der einzelnen Phasen abgelesen.

4.3 Hydroformylierungsversuche

4.3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Alle Hydroformylierungsversuche wurden in einem 100 mL Druckautoklaven der Firma Parr Instrument Company durchgeführt. Eine schematische Darstellung des Reaktoraufbaus mit seinen Abmessungen ist in Abb. 4.2 zu sehen. Der Autoklav wird über einen Doppelmantel beheizt und die Temperatur über ein PT 100 Widerstandsthermometer (7) im Reaktor gemessen.

Für einen starken Gaseintrag und gute Durchmischung wird ein Gaseintragsrührer (2) verwendet. Die Anlage ist auf maximale Drücke von 100 bar ausgelegt. Die Sicherheit vor zu hohem Druck wird durch ein Überdruckventil (5) und eine Berstscheibe (6) gewährleistet.



1 Reaktionsraum; 2 Gaseintragsrührer; 3 Vorlagegefäß für Olefin; 4 Analoges Manometer;
 5 Überdruckventil; 6 Berstscheibe; 7 PT 100 Widerstandsthermometer;
 8 Zugang für Katalysatorlösung und Tensid; 9 Zugang für Olefin; 10 Zugang für Gase;
 11 Entlüftungsausgänge; 12 Zwischenventil; 13 Verbindung zum Druckreservoir (Abb. 4.3 (14))

Abb. 4.2: Reaktor

4.3.2 Vorbereitung der wässrigen Katalysatorlösung

Das Wasser, welches den Katalysator aufnehmen soll, wird gründlich von Sauerstoff befreit und in ein Druckgefäß aus Stahl gegeben. Dann wird die gewünschte Menge an Rhodiumacetat (W. C. Heraeus GmbH; Rh-Anteil: 40%) hinzu gegeben. Der Bedarf an Rhodiumacetat errechnet sich aus dem angestrebten Massenanteil des Rhodiums. Üblicherweise wurden Konzentrationen von 100-500 Gew.-ppm Rhodium eingestellt.

Das Druckgefäß wird verschlossen und der Restsauerstoff durch einen anhaltenden Stickstoffstrom entfernt. Dann wird eine 25-prozentige wässrige TPPTS-Lösung mit einer Spritze im Stickstoffgegenstrom durch ein Kugelventil in das Gefäß gegeben. Die Menge des TPPTS ergibt sich aus der Rhodiumkonzentration und dem erwünschten Phosphor-zu-Rhodium-Verhältnis. Die Lagerung der Katalysatorlösung erfolgt unter ca. 5 bar Stickstoff.

4.3.3 Vorbereitung der organischen Katalysatorlösung

Für die nicht-wässrige Hydroformylierung wird als Lösemittel überwiegend getrocknetes Toluol verwendet. Dieses wurde ebenfalls gründlich vom Sauerstoff befreit. Als Katalysatorprecursor diene das Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) Dimer $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ (Acros Organics; Rh-Anteil: 40,8 %). Dazu wird die gewünschte Menge TPP als Phosphorligand gegeben. Die Lagerung erfolgt unter Stickstoff.

4.3.4 Versuchsdurchführung der Hydroformylierung

Die Hydroformylierungen werden in dem in Kapitel 4.3.1 vorgestelltem Druckautoklaven durchgeführt. Ein Prinzipschema der vollständigen Apparatur ist in Abb. 4.3 zu sehen.

Vor der Befüllung wird der geschlossene Rührautoklav (1) bei 30 bar mit Synthesegas gespült, um den Sauerstoff zu entfernen. Das Synthesegas wird mit Stickstoff gestrippt und im ständigen Stickstoffgegenstrom die Katalysatorlösung mit einer Spritze durch ein Ventil (8) in den Rührautoklaven (1) eingebracht. Mit einer zweiten Spritze wird die berechnete Menge Tensid hinzu gegeben. Das Olefin wird in ein separates Gefäß (3) gegeben, welches über denselben Kreislauf wie das Reaktionsgefäß temperiert wird. Der Rührer wird mit 900 Umdrehungen pro Minute gestartet, und die Flüssigkeiten in 30 Minuten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nun werden beide Gefäße Synthesegas (30 bar) befüllt und wieder entleert, um den Stickstoff zu entfernen.

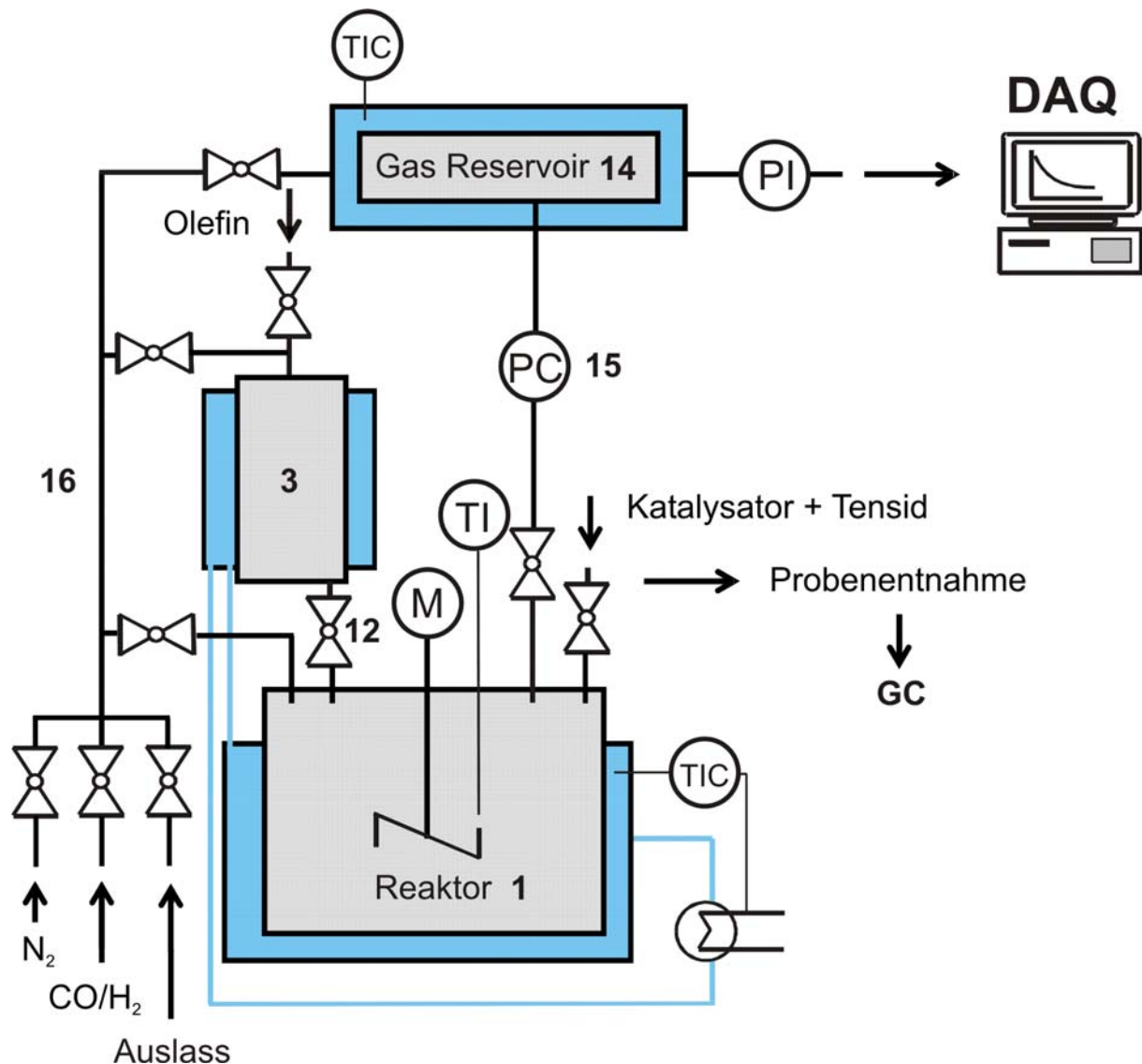


Abb. 4.3: Fließdiagramm der Hydroformylierungsanlage

Zum Start wird das Ventil zwischen den beiden Gefäßen (12) geöffnet. Zum Druckausgleich zwischen beiden Gefäßen muss zusätzlich noch eine Umgehungsrohrleitung (16) geöffnet werden. Das Olefin läuft innerhalb von etwa zehn Sekunden vollständig in den Rührautoklaven. Wenn sich der Druck im Reaktor stabilisiert hat, werden die Ventile zum Olefinvorlaugegefäß (3) geschlossen, damit hier keine Kondensation stattfinden kann.

Die durch die Reaktion verbrauchte Gasmenge wird über einen Hinterdruckregler (15) ausgeglichen, der mit einem abgeschlossenen Gasreservoir (14) verbunden ist. Die Druckabnahme in diesem Reservoir wird online aufgezeichnet. Die Datenaufnahme erfolgt über ein mit LabView[®] 4.0 erstelltes Softwareprogramm. So kann die Aldehydbildung direkt über den Verbrauch an Synthesegas beobachtet werden. Das Gasreservoir wird durch ein

Wasserbad ständig auf 25°C gehalten, um Druckschwankungen durch veränderte Außentemperaturen zu verhindern.

Zum Beenden der Reaktion wird die Temperatur im Autoklaven durch einen zweiten Thermostaten schnell gesenkt und der Rührvorgang gestoppt.

4.4 Auswertung und Analyse

Die Verfolgung der Hydroformylierungsreaktion erfolgt über die Aufzeichnung der Druckabnahme in dem Gasreservoir. Außerdem wird die Produktlösung gaschromatographisch analysiert, um die Produktzusammensetzung zu untersuchen. Gleichzeitig ergibt sich ein Referenzwert zu den Ergebnissen der Druckanalyse. Der relative Unterschied der beiden Messmethoden liegt in der Regel unter 2 %. Der Rhodiumgehalt der organischen Phase wurde bei einigen der Experimente mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht.

4.4.1 Analyse des Druckverlaufs

Der Start der Datenaufzeichnung beginnt mit dem Öffnen des Ventils zwischen den beiden Flüssigkeitsbehältern. Dann folgt eine Phase, in der das Olefin in den Reaktionsraum fließt und sich dort mit dem Katalysator vermischt. In dieser Zeit kommt es zu Druck- und Temperaturschwankungen wegen leicht unterschiedliche Temperaturen der Flüssigkeiten und durch Vermischungseffekte. Abb. 4.4 zeigt den typischen Verlauf dieser Druckkurve nach Umrechnung auf die Reaktionsausbeute. In der Vergrößerung erkennt man die ungenaue Aufzeichnung in dieser Zeit. Dieser Bereich und der genaue Nullpunkt werden durch Extrapolation aus dem folgenden linearen Bereich ermittelt.

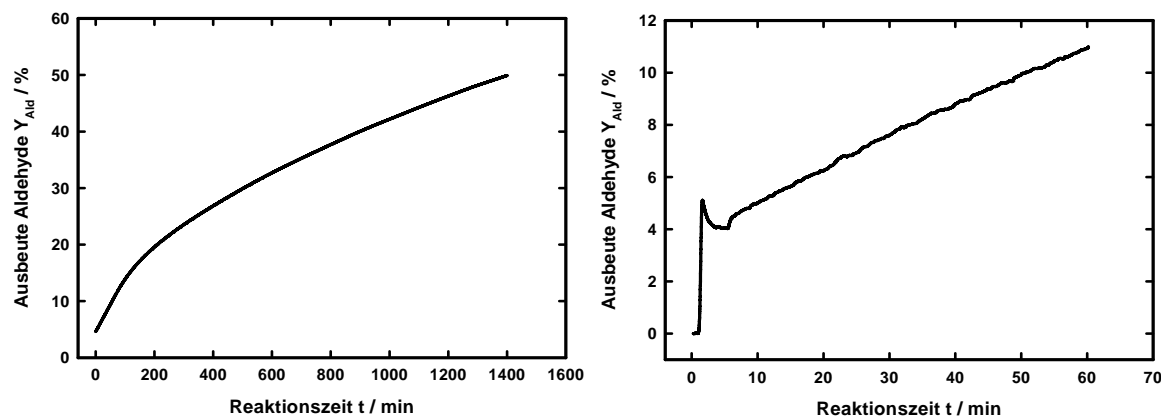


Abb. 4.4: Verlauf einer Beispielmessung und Vergrößerung des Anfangs

Aus der Steigung des ersten linearen Bereichs wird aus 7,5 Minuten die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit berechnet. Dargestellt wird sie im Weiteren als Anfangs-Turn-Over-Frequency (TOF_0).

4.4.2 Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Untersuchungen werden mit einem System der Firma Shimadzu durchgeführt, welches aus folgenden Komponenten besteht:

- Gaschromatograph GC 14-B
- Flammenionisationsdetektor (FID)
- Chromatographiesoftware Class GC-10
- Kapillarsäule: Länge 50 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Schichtdicke 0,5 μm , stationäre Phase: Crossbond-95%-dimethyl-5%-diphenylpolysiloxan
- Desaktivierende Vorsäule: Länge 5 m, Innendurchmesser 0,32 mm

Temperaturen:

- Injektor: 250 °C
- Säule:
 - Start: 30 °C für 20 min
 - Rampe: 10 °C/min
 - Ende: 250 °C für 5 min
- Detektor: 250 °C

Drücke:

- Stickstoff: 100 kPa
- Wasserstoff: 60 kPa
- Druckluft: 50 kPa

Die Analyse erfolgt über die Methode des inneren Standards (GOTTWALD 1995; SCHOMBURG 1990). Als Standardsubstanz wurde n-Tetradecen verwendet.

4.5 Reproduzierbarkeit

Es ist bekannt, dass TPPTS mit Sauerstoff zum TPPTSO oxidiert werden kann (LARPENT et al. 1988). Durch das schwache Koordinationsvermögen des TPPTSO zum Rhodium steht das Molekül der Komplexbildung nicht mehr zur Verfügung und der Ligand kann nicht mehr zur Stabilisierung oder zum Rückhalt des Metalls in der wässrigen Phase verwendet werden.

Sinkt das effektive Phosphor/Rhodium-Verhältnis, so steigt damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Effekt hat zwei Ursachen. Zum einen muss der Rhodiumkomplex koordinativ ungesättigt sein, um im dissoziativen Mechanismus den Katalysezyklus zu starten. Bei niedrigerem Phosphor/Rhodium-Verhältnis ist die Konzentration des ungesättigten Komplexes höher. Außerdem existiert ein Gleichgewicht zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Katalysator (Abb. 4.5). Bei hohem CO Druck, hohen Temperaturen und niedrigen Ligandkonzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht zum unmodifizierten Komplex (FROHNING et al. 1996). ÜNVEREN (2004) beschreibt, dass ein Phosphor/Rhodium-Verhältnis von mindestens 10:1 nötig ist, um die Bildung des Carbonylkomplexes in der organischen Phase zu unterdrücken.

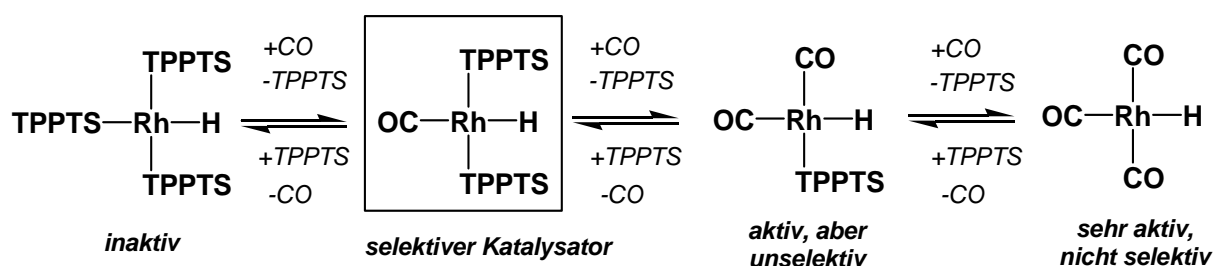


Abb. 4.5: Gleichgewicht von modifiziertem und unmodifiziertem Katalysator

Der unmodifizierte Komplex ist nicht mehr wasserlöslich und blutet in die organische Phase aus. Höhere Aktivitäten, aber auch niedrigere Selektivitäten sind die Folge. Zudem erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, Rhodium dauerhaft in die organische Phase zu verlieren. Wird Druck und Temperatur nach Beendigung der Reaktion verringert, verschiebt sich das Gleichgewicht, aufgrund der niedrigen CO-Konzentration, wieder auf die Seite des wasserlöslichen Komplexes.

Daraus leitet sich die Forderung ab, dass die verwendete Katalysatorlösung immer einen ausreichend hohen Anteil an Phosphin beinhalten muss. Außerdem muss immer vollkommen sauerstofffrei gearbeitet werden, um einen Phosphinabbau zu verhindern.

4.5.1 Vorbehandlung des Olefins

Ist im Olefin vor dem Einsatz noch eine große Menge Sauerstoff gelöst, so sind die Ergebnisse vornehmlich durch Rhodiumcarbonyle in der organischen Phase bestimmt und dadurch wesentlich reaktiver (Tabelle 4.2). Hohe Rhodiumkonzentrationen in dieser Phase können durch eine starke Braunfärbung und durch AAS-Messungen erkannt werden.

Tabelle 4.2: Reaktionen mit und ohne gelöstem Sauerstoff

Versuch	Sauerstoff	Farbe der organischen Phase	TOF_0/h^{-1}
OcKat8	ja	braun	2979,7
OcKat19	nein	klar	198,5
OcKat19 b	ja	gelb	970,7

Rh-Konz.: 500 ppm; P:Rh-Verhältnis: 10; α : 60 %; γ : 1 %; T: 100 °C; P: 70 bar; Lutensol ON 80

Zur Kontrolle wurde beim Versuch (OcKat19) nach 90 Minuten der Reaktor geöffnet, mit Luft befüllt und die Reaktion erneut gestartet (Versuch OcKat19b). Dabei wurde ein starker Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Die vorher klare organische Phase hat sich dabei gelb verfärbt.

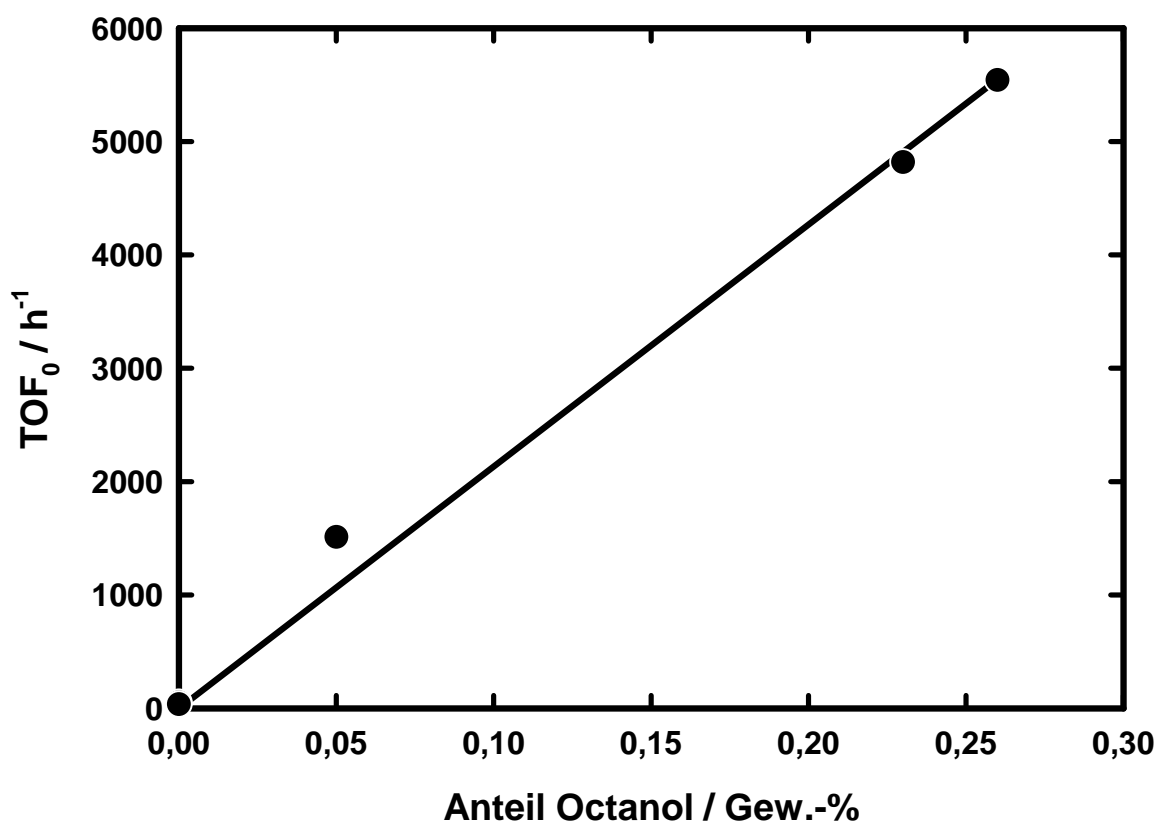
Die Entfernung des Sauerstoffs durch Begasung des Olefins mit Stickstoff führt nicht zu einem völlig sauerstofffreiem Edukt, da es bei längerer Lagerung des Olefins in geöffneten Flaschen zur Autoxidation zu Peroxiden kommen kann, die sich auf diese Weise nicht beseitigen lassen. PRITZKOW et al. (1979) berichten, dass unter Sauerstoffatmosphäre bei 85 °C pro Stunde 0,3 % des 1-Octens zum Hydroperoxid-Octan reagieren. Bei internen Olefinen läuft die Autoxidation deutlich schneller ab. Tabelle 4.3 zeigt Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei frisch destillierten und verschiedenen gealterten 1-Octenen. Die unterschiedlichen Peroxidkonzentrationen lassen sich durch Tests mit Essigsäure und Kaliumiodid nachweisen. In der gaschromatographischen Analyse kann man unterschiedliche Mengen des Peroxid-Abbauproduktes Octanol finden (Tabelle 4.3). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Versuche verhält sich linear zu der nachgewiesenen Octanolkonzentration (Abb. 4.6). Eine zusätzliche Beifügung von Octanol zum Reaktionsgemisch verändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, daher können die verschiedenen Geschwindigkeiten nicht durch den unterschiedlichen Gehalt an Octanol herbeigeführt werden. Bei allen Reaktionen wurde der gelöste Sauerstoff durch Begasung mit Stickstoff entfernt.

Tabelle 4.3: Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen 1-Octenqualitäten

Versuch	Octen	Farbe der org. Phase	Octanol-Anteil/Gew.-%	TOF_0/h^{-1}
OcSV13	lange Lagerung	klar	0,233	4817
OcSV15	kurze Lagerung	klar	0,045	1511
OcSV14	destilliert	klar	nicht nachweisbar	36
OcSV18	Destillationssumpf	braun	0,255	5542

Rh-Konz.: 500 ppm; P:Rh-Verhältnis: 5:1; α : 60 %; γ : 1 %; T: 100 °C; P: 70 bar; Lutensol® ON 80

Bei den gewählten Reaktionsbedingungen dieser Versuche sind bei einer Peroxidkonzentration von 0,05 % im 1-Octen etwa genauso viel Mol Peroxid wie Rhodium im Reaktor, bei einer Konzentration von 0,25 % soviel wie TPPTS. Ab dieser Konzentration kann theoretisch das gesamte TPPTS oxidiert sein. Aus diesem Grund wurde sowohl frisch bezogenes als auch länger gelagertes Octen vor dem Einsatz in der Reaktion destilliert.


Abb. 4.6: Reaktionsgeschwindigkeit über Octanolkonzentration

4.5.2 Vorbehandlung des Katalysators

Die Wasserqualität der Katalysatorlösung spielt eine Rolle für die Geschwindigkeit der Reaktion. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse bei unterschiedlichen Vorbehandlungen des Wassers dargestellt. Im Leitungswasser könnten Ionen vorliegen, welche den Katalysator hemmen. Bei den anderen Versuchen der Tabelle ist die Reaktionsgeschwindigkeit niedriger je höher die Reinheit des Wassers ist.

Tabelle 4.4: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Wasserqualitäten

Versuch	Wasser	TOF_0/h
OcLW1	Leitungswasser	27
OcBD1	Bidestilliertes Wasser	490
OcSV20	Deionisiertes Wasser	1243
OcSV13	Deionisiertes Wasser (lange Standzeit des Wassers im Ionentauscher)	4494

Rh-Konz.: 100 ppm; P:Rh-Verhältnis: 10:1; α : 60 %; γ : 10 %; T: 85 °C; P: 70 bar; Lutensol® ON 70

Erfolgt die Lagerung der Katalysatorlösung in einem Glaskolben unter Stickstoffatmosphäre und Licht, kommt es zu einer Alterung der Lösung. In Tabelle 4.5 kann man ablesen, wie die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Alter der Lösung steigt.

Tabelle 4.5: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei Alterung der Katalysatorlösung¹

Versuch	Alter der Katalysatorlösung/Tagen	TOF_0/h^{-1}
OcTens7	1	165
OcTens4	2	217
OcTens5	14	290
OcTens6	15	326

¹: unter N₂ bei Lichteinwirkung

Rh-Konz.: 500 ppm; P:Rh Verhältnis: 5:1; α : 60 %; γ : 1 %; T: 100 °C; P: 70 bar; Lutensol® ON 80

Bei Lagerung der Katalysatorlösung in einem Druckgefäß unter 5 bar Synthesegas kommt es ebenfalls zur Änderung der Katalysatoreigenschaften. Dabei nimmt, wie in Tabelle 4.6 zu erkennen ist, die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Lagerungsdauer ab. Dieser Effekt tritt nicht auf, wenn die Lagerung unter Stickstoff erfolgt.

Tabelle 4.6: Lagerung der Katalysatorlösung unter verschiedenen Gasen¹

Versuch	Alter der Katalysatorlösung/Tagen	Gas	TOF ₀ /h ⁻¹
OcTens88	0,25	CO/H ₂	1348,5
OcTens168	1	CO/H ₂	1306,1
OcTens97	5	CO/H ₂	1149,1
OcTens136	12	CO/H ₂	900,9
OcTens162	19	CO/H ₂	701,9
OcTens166	27	CO/H ₂	615,4
Oc70G43	0	N ₂	647,6
Oc70G10	1	N ₂	687,8
Oc70G8	20	N ₂	685,8

¹: unter 5 bar, keine Lichteinwirkung

Rh-Konz.: 100 ppm; P:Rh Verhältnis: 10:1; α : 60 %; γ : 10 %; T: 85 °C; P: 70 bar; Lutensol® ON 70;

Die Abnahme der Katalysatoraktivität erfolgt bei Lagerung unter Synthesegas stetig (Abb. 4.7). Wahrscheinlich kommt es zur langsamen wasserstoffinduzierten Reduktion des Rhodiums. Die Katalysatorlösung, welche schon vor der Befüllung in den Reaktor mit Synthesegas behandelt wurde, wird im Folgenden als präformiert bezeichnet, da sich die aktive Spezies schon vor dem Einsatz bilden konnte.

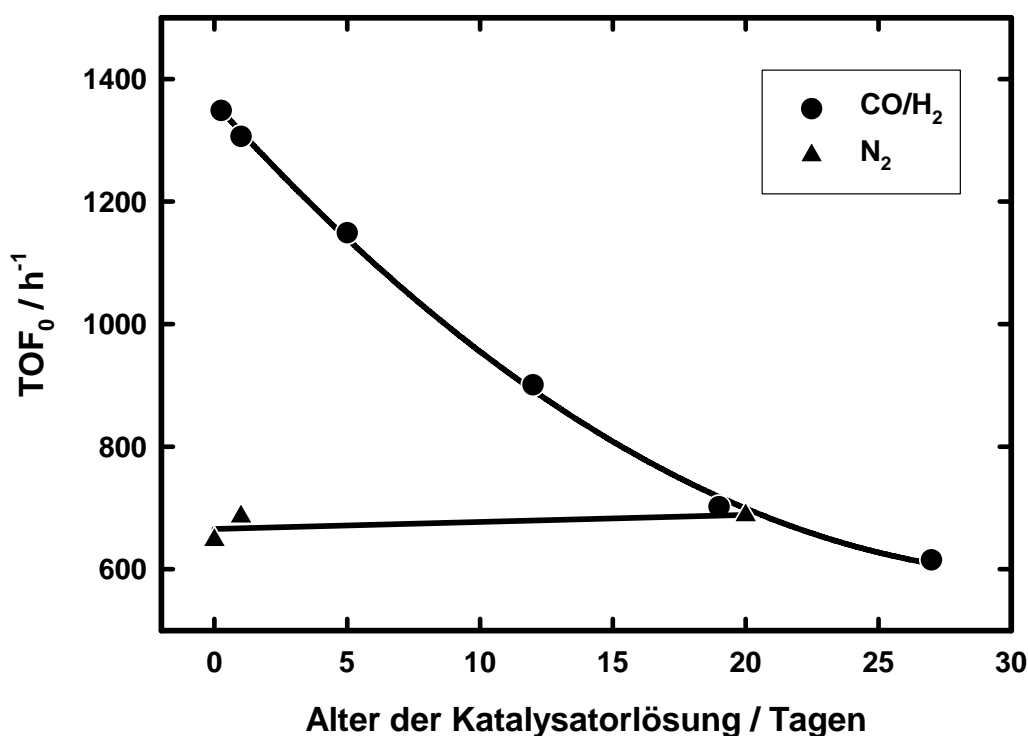


Abb. 4.7: Reaktionsgeschwindigkeiten bei Lagerung der Katalysatorlösung unter 5 bar, ohne Lichteinwirkung

Wenn die Katalysatorlösung vor der Reaktion nicht unter Synthesegas gesetzt wird, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten geringer, da sich der aktive Komplex erst in situ bilden muss. Allerdings bleibt die Aktivität stabil und reproduzierbar, so dass diese Methode der Lagerung gewählt wurde.

Derselbe Effekt wie bei Lagerung unter Synthesegas wird erzielt, wenn die Katalysatorlösung vor Reaktionsstart im Reaktor unter CO/H₂ oder Wasserstoff temperiert wird (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Präformierte Katalysatorlösung

Versuch	Temperierzeit/h	Temperiergas	TOF ₀ /h ⁻¹
OcTens192	0,5	CO/H ₂	629,9
OcTens200	0,5	CO/H ₂	635,9
OcTens193	13,5	CO/H ₂	542,7
OcTens194	15,5	CO/H ₂	521,9
OcTens195	24	CO/H ₂	407,6
OcTens202	24 ¹	CO/H ₂	424,0
OcTens196 ²	24	CO/H ₂	185,0
OcTens201	4	H ₂	606,7
OcTens203	24	H ₂	400,8
OcTens204	0,5	N ₂	699,2
OcTens197	4	N ₂	688,9

Rh-Konz.: 100 ppm; P:Rh Verhältnis: 10:1; α: 0,6; γ: 0,1; T: 85 °C; P: 70 bar; Lutensol® ON 70

1: Vor Start 24 h Reaktion bei γ = 1 % 2: bei 100°C temperiert

In Abb. 4.8 wird der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperierzeiten verdeutlicht. Es macht keinen Unterschied, ob die Katalysatorlösung unter 70 bar Synthesegas oder 35 bar Wasserstoffdruck gestanden hat. Eine Temperierung bei 100 °C (OcTens196) zeigt, dass der Einbruch der Reaktivität hier deutlich stärker ist. Der Versuch OcTens202 legt dar, dass die Katalysatordeaktivierung auch während der Reaktion stattfindet. Hier wurde eine Reaktion 24 Stunden lang mit niedrigem Tensidanteil (also fast keinem Umsatz) durchgeführt. Danach wurde der Tensidanteil auf 10 % erhöht, und die Reaktion erneut gestartet. Das Ergebnis ist dasselbe wie bei 24-stündiger Temperierung. Erfolgt der Temperiervorgang unter Stickstoff, führt dies zu keiner Veränderung der Aktivität.

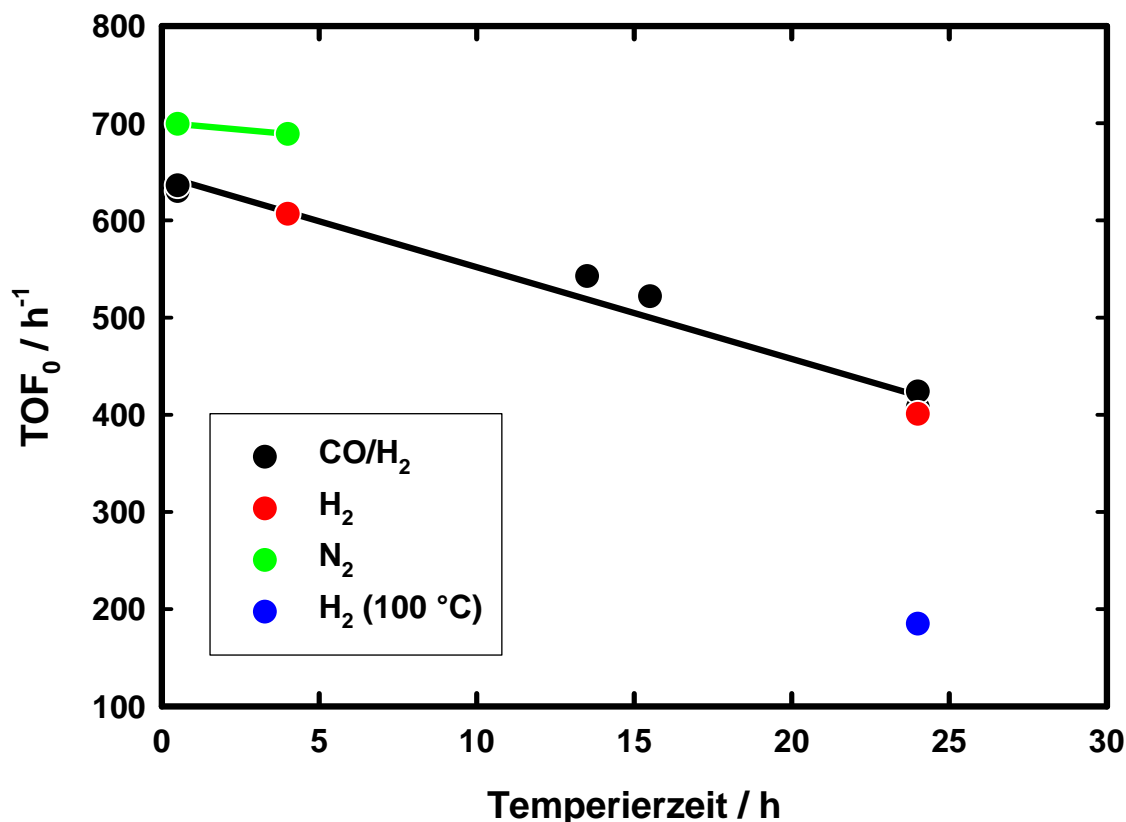


Abb. 4.8: Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperierzeit

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur bei einer Katalysatorlösung, die unter Synthesegas gelagert wurde. Bei unpräformiertem Katalysator ist es bei niedrigen Temperaturen sogar positiv, wenn die dreißigminütige Temperierung unter Synthesegas erfolgt (Tabelle 4.8). Dabei ist der Effekt generell geringer, wenn höhere Tensidkonzentrationen vorliegen. Das wird vor allem in der graphischen Darstellung des Reaktionsverlaufs (Abb. 4.9) deutlich.

Tabelle 4.8: Unpräformierte Katalysatorlösungen

Name	Temperiergas	Temperatur/°C	Gamma/Gew.-%	TOF ₀ /h ⁻¹
Oc70G10	N ₂	85	10	687,8
Oc70G14	CO/H ₂	85	10	1020,1
Oc70G4	N ₂	85	30	1150,1
Oc70G17	CO/H ₂	85	30	1614,6
Oc70G16	N ₂	100	10	1337,7
Oc70G15	CO/H ₂	100	10	1035,7
Oc70G18	N ₂	100	30	755,8
Oc70G19	CO/H ₂	100	30	1065,2

Rh-Konz.: 100 ppm; P:Rh Verhältnis: 10:1; α: 0,6; P: 70 bar; Lutensol® ON 70; Temperierzeit: 30 min

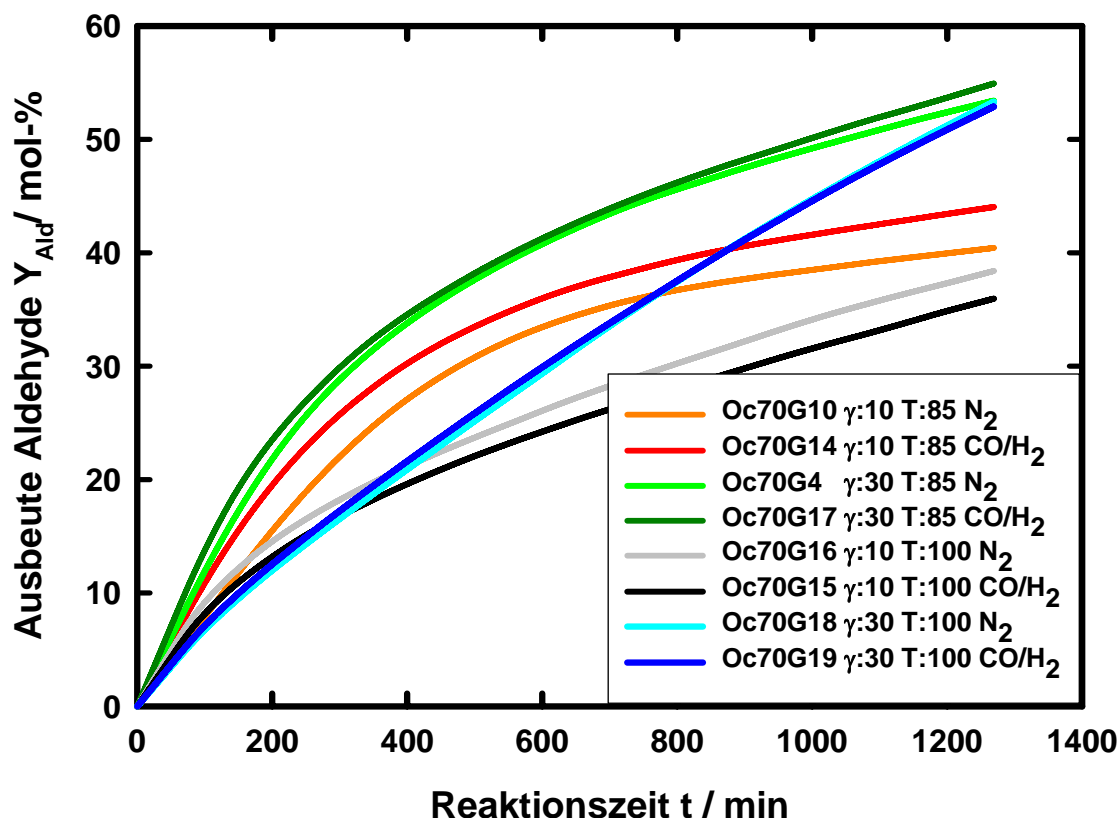


Abb. 4.9: Ausbeuteverlauf bei unpräformierten Katalysatorlösungen; Temperierung mit und ohne Synthesegas

Wenn der aktive Katalysator sich erst in situ bilden muss, ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit geringer. Bei Reaktionen mit hoher Temperatur ist dieser Prozess schon vor Reaktionsstart vollständig abgelaufen. Später, wenn der aktive Katalysator sich gebildet hat, sind die Geschwindigkeiten vergleichbar. Verdeutlicht werden kann das durch die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit über dem Umsatz (Abb. 4.10).

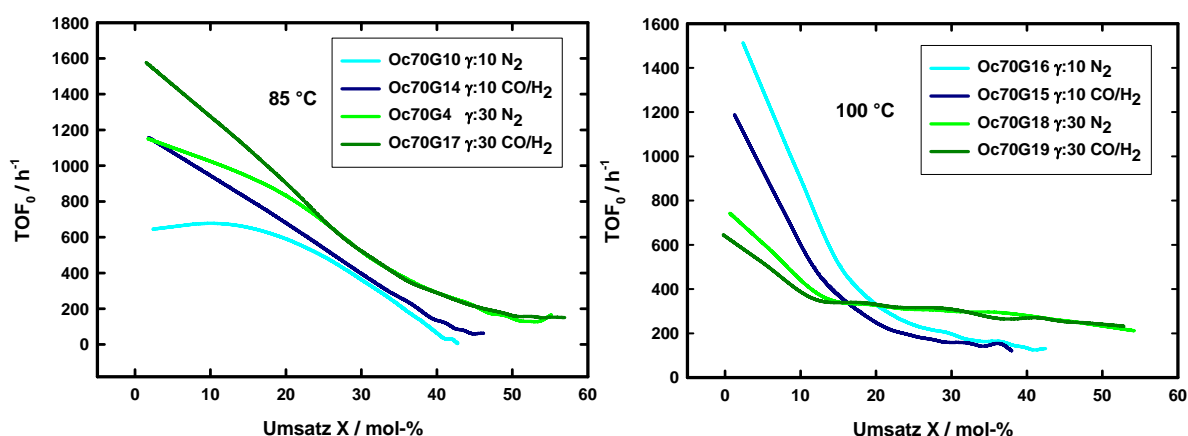


Abb. 4.10: Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Umsatzes

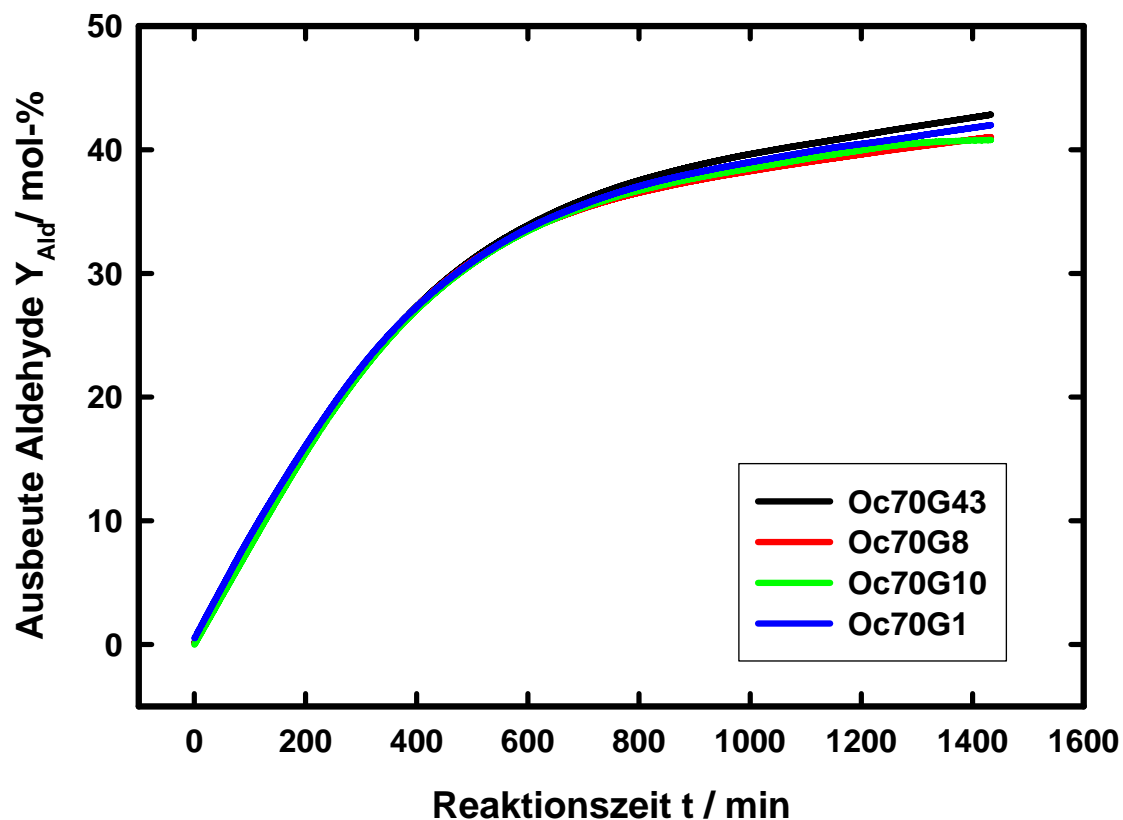
Aus den Versuchsdaten lässt sich der Schluss ziehen, dass der Katalysator zwei gegenläufigen Trends unterliegt. Zu Beginn muss sich die Hydridcarbonylspezies bilden. In dieser Phase steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Kontakt zum Synthesegas. Später kommt es vermehrt zum Abbau des aktiven Komplexes und damit zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 100 °C ist der Punkt der maximalen Aktivität schon vor der halbstündigen Temperierzeit der Flüssigkeiten überschritten. Bei niedriger Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit noch während des Experiments an. Um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Reaktionstemperaturen zu erhalten (ohne den Einfluss verschiedener Katalysatorzustände) wurde bei allen Versuchen das Synthesegas erst zum Start der Reaktion mit dem Katalysator in Kontakt gebracht. Damit hat man teilweise unterschiedlich lange Bildungsphasen des Katalysators während der Reaktion und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind niedriger, aber jedes Experiment startet mit den gleichen Anfangsbedingungen. Wenn eine verzögerter Reaktionsstart durch die Bildung des Katalysators auftritt, wurde für die Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit diese Reaktionszeit nicht mit berücksichtigt.

4.5.3 Vorbehandlung des Tensids

Auch hier ist es ebenso wichtig den gesamten Sauerstoff zu entfernen. Deshalb wird vor jeder Reaktion das Tensid gründlich mit einer Stickstofflanze vom Sauerstoff befreit.

4.5.4 Versuche zur Reproduzierbarkeit

Abb. 4.11 zeigt anhand von vier Experimenten, die unter den dargestellten Versuchsvorbereitungen und unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden, dass die Versuche in hohem Maße reproduzierbar sind. Erst nach etwa zehn Stunden Reaktionszeit zeigen die Ergebnisse leichte Unterschiede. Die relative Abweichung vom Mittelwert beträgt am Ende ca. 2 %.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P:Rh Verhältnis: 10:1; α : 0,6; γ : 0,1; T: 85 °C; P: 70 bar; Lut.[®] ON 70;

Abb. 4.11: Experimente bei gleichen Bedingungen

Werden andere Methoden zur Vorbehandlung des Olefins und der Katalysatorlösung verwendet, können ebenfalls hohe Reproduzierbarkeiten erhalten werden. Gegebenenfalls befindet sich der Katalysator in einem solchen Fall in einer anderen Reaktionsumgebung.

5 Ergebnisse zum Phasenverhalten

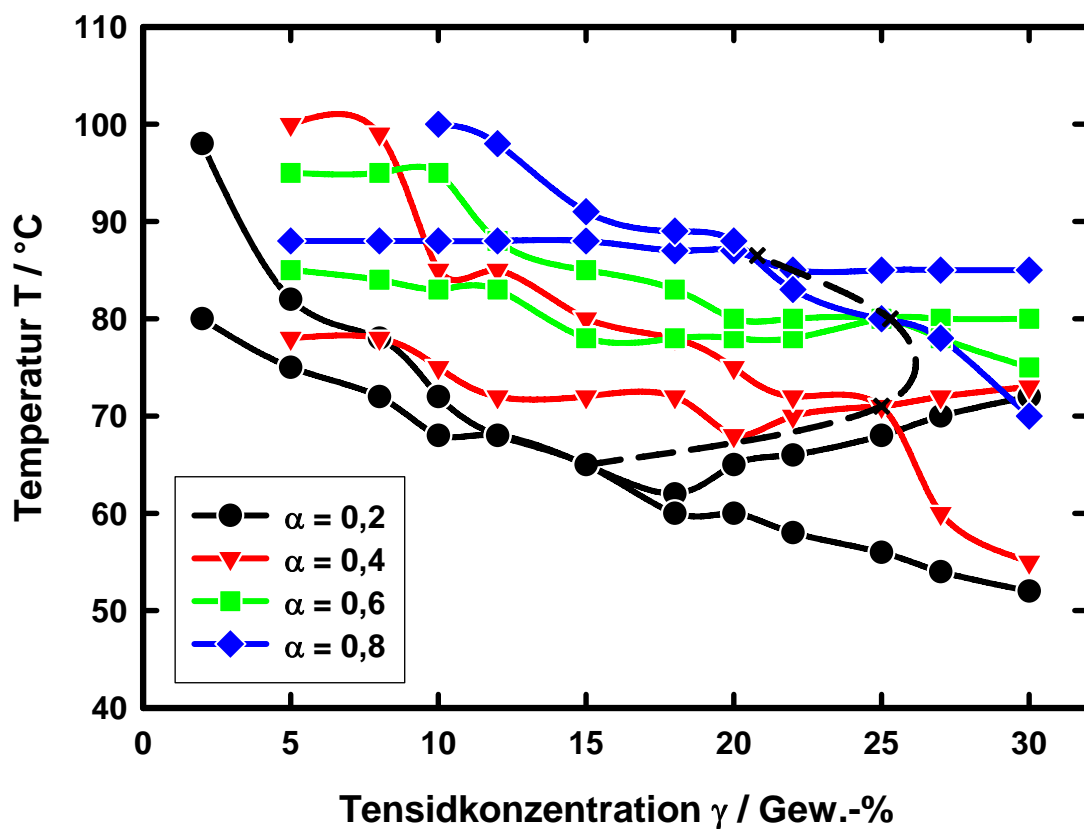
Bei Reaktionen in temperaturabhängigen Mikroemulsionen ist es unerlässlich zu wissen, in welchem Phasenzustand sich die Reaktionsmischung befindet. Zum einen benötigt man einen Bereich, wo die wässrige Phase mit dem Tensid abgetrennt werden kann, zum anderen wirkt der Phasenzustand mitbestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit. So wurde von SCHOMÄCKER (1990) und WAGNER (1994) vorgeschlagen, bimolekulare Substitutionsreaktionen im ein- oder dreiphasigen Gebiet durchzuführen, da dort die Reaktionsgeschwindigkeiten höher seien als in einer $\underline{2}$ oder $\bar{2}$ -Mikroemulsion. In der Mitte des Dreiphasengebietes ist das Minimum der Grenzflächenspannung (siehe Kapitel 3.4) und somit auch die größte Grenzfläche. Der Einfluss ist besonders stark bei Reaktionen, die vornehmlich an der flüssig-flüssig-Grenzfläche stattfinden.

Untersucht wurde hauptsächlich das Phasenverhalten von Systemen, die für die Hydroformylierungen in dieser Arbeit relevant sind.

5.1 Einfluss des Öl/Wasser-Verhältnisses α

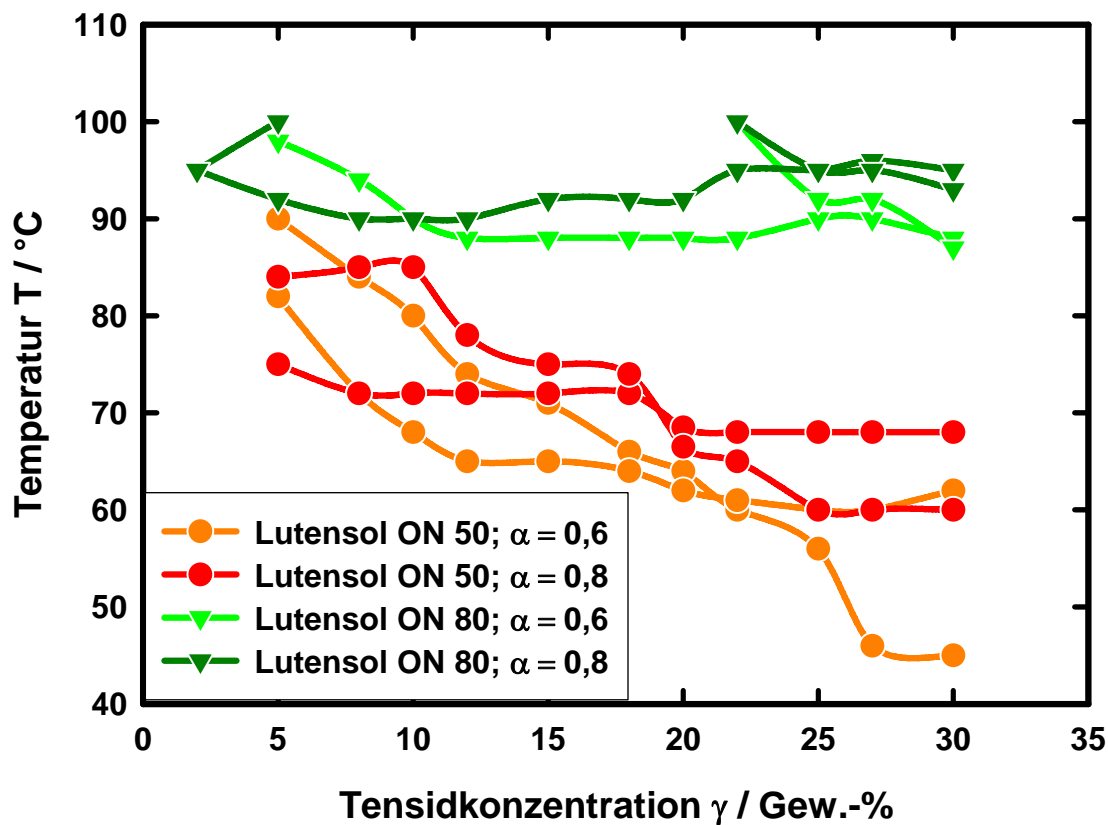
Das Massenverhältnis α zwischen Öl- und wässriger Phase hat einen großen Einfluss auf die Lage und Ausdehnung des Phasenfisches. Ist eine Komponente im starken Unterschuss vorhanden, so ist nur wenig Tensid nötig, um diese vollständig innerhalb der anderen Phase zu solubilisieren. Daraus folgernd muss die Tensidkonzentration des Knotenpunktes ($\tilde{\gamma}$) ein Maximum in der Nähe der Phasengleichheit ($\alpha = 0,5$) besitzen. Da die verwendeten Tenside durch Temperaturerhöhung hydrophober werden, steigt auch die Temperatur des Knotenpunktes (\tilde{T}) mit dem Anteil der hydrophoben Komponente. Dieses Verhalten zeigt sich beim Phasenverhalten von Lutensol[®] ON 70 in Abb. 5.1, und stimmt auch mit den Beobachtungen von SOTTMANN (1997) überein (siehe Abb. 3.10).

Die Verhalten des hydrophileren Lutensol[®] ON 80 (C₁₀E₈) und des hydrophoberen Lutensol[®] ON 50 (C₁₀E₅) ähneln dem von Lutensol[®] ON 70 (Abb. 5.2). Auch bei diesen beiden Tensiden verschiebt sich der Inversionspunkt bei $\alpha > 50$ Gew.-% zu größeren Temperaturen und kleineren Tensidkonzentrationen.



Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1) Unpolare Phase: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70;

Abb. 5.1: Phasenverhalten bei Variation von α



Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1) Unpolare Phase: 1-Octen;

Abb. 5.2: Phasenverhalten bei Variation von α und unterschiedlichen Tensiden

Die Maximaltemperatur von 100 °C konnte bei den Messungen nicht überschritten werden, da es sich um ein wässriges System bei Normaldruck handelt. Einige Phasenfische sind demzufolge bei dieser Temperatur abgeschnitten.

Die in Abb. 5.4 dargestellten Tensidkonzentrationen und Temperaturen des Inversionspunktes sind Projektionen der Trajektorien dieser Punkte auf die Basis und Stirnseite des Phasenprismas. Die Konstruktion der Projektionen ist in Abb. 5.3 illustriert. Die auf die Basis projizierte Trajektorie kann in einem $\tilde{\gamma}/\alpha$ -Diagramm dargestellt werden (Abb. 5.4). Sie ist parabelförmig und reicht vom Schnittpunkt mit der unteren kritischen Konode, dem kritischen Endpunkt cep_{β} bei T_U auf der wasserreichen Seite, bis zum Schnittpunkt mit der oberen kritischen Konode, dem kritischen Endpunkt cep_{α} bei T_O auf der ölreichen Seite. Die Projektion derselben Linie auf die Stirnseite des Prismas zeigt die Inversionstemperaturen \tilde{T} (SOTTMANN 1997).

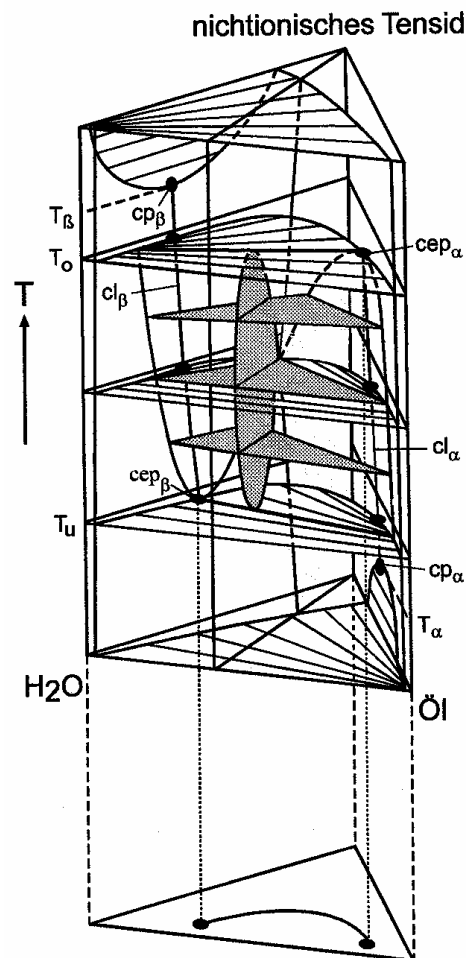


Abb. 5.3: Projektion der Trajektorien der Inversionspunkte (SOTTMANN 1997)

Mit ansteigender Hydrophilie des Tensids verschiebt sich sowohl $\tilde{\gamma}$ als auch \tilde{T} zu höheren Werten. Die höhere Temperatur wird benötigt, da das Tensid erst später in das hydrophil-lipophile Gleichgewicht gelangt. Das Einphasengebiet wird erst bei größeren Tensidmengen erreicht, da sich durch die höhere Hydrophilie des Amphiphils weniger Öl im Wasser löst.

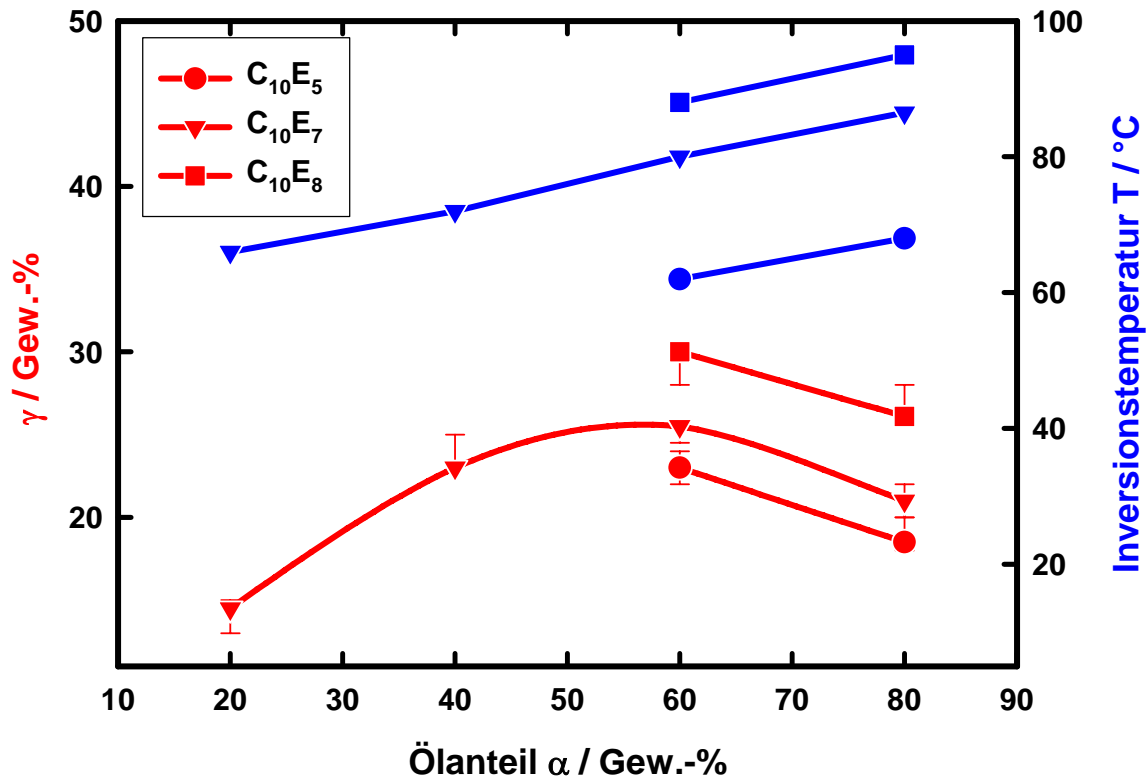


Abb. 5.4: Temperatur und Tensidkonzentration am Inversionspunkt \tilde{x}

Die Unsicherheit bei der Bestimmung von $\tilde{\gamma}$ ist durch die Messmethode bestimmt. Da bei der Aufnahme der Phasenfische der Abstand der Tensidkonzentrationen 3 Gew.-% betrug, kann der Inversionspunkt in einem entsprechend großen Intervall liegen.

Der sigmoidale Verlauf der Temperatur des Knotenpunktes \tilde{T} ist im betrachteten Bereich wegen der wenigen Messpunkte nur schwach zu erkennen. Zu Ergebnissen mit ähnlichem Verlauf kommt SOTTMANN (1997) bei seinen Untersuchungen des Inversionspunktes mit unterschiedlichen Tensiden (Abb. 5.5).

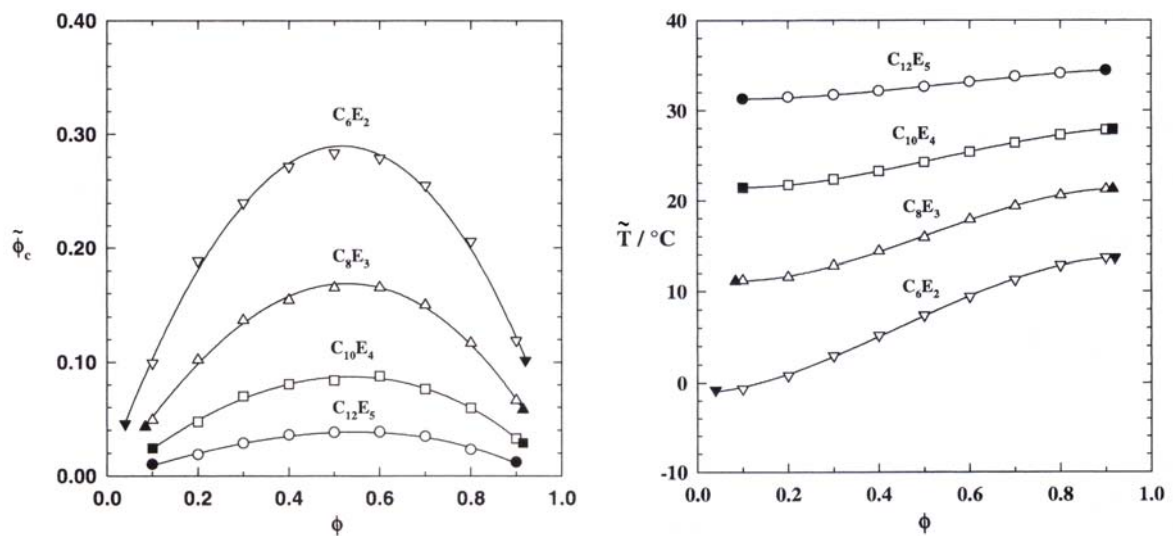
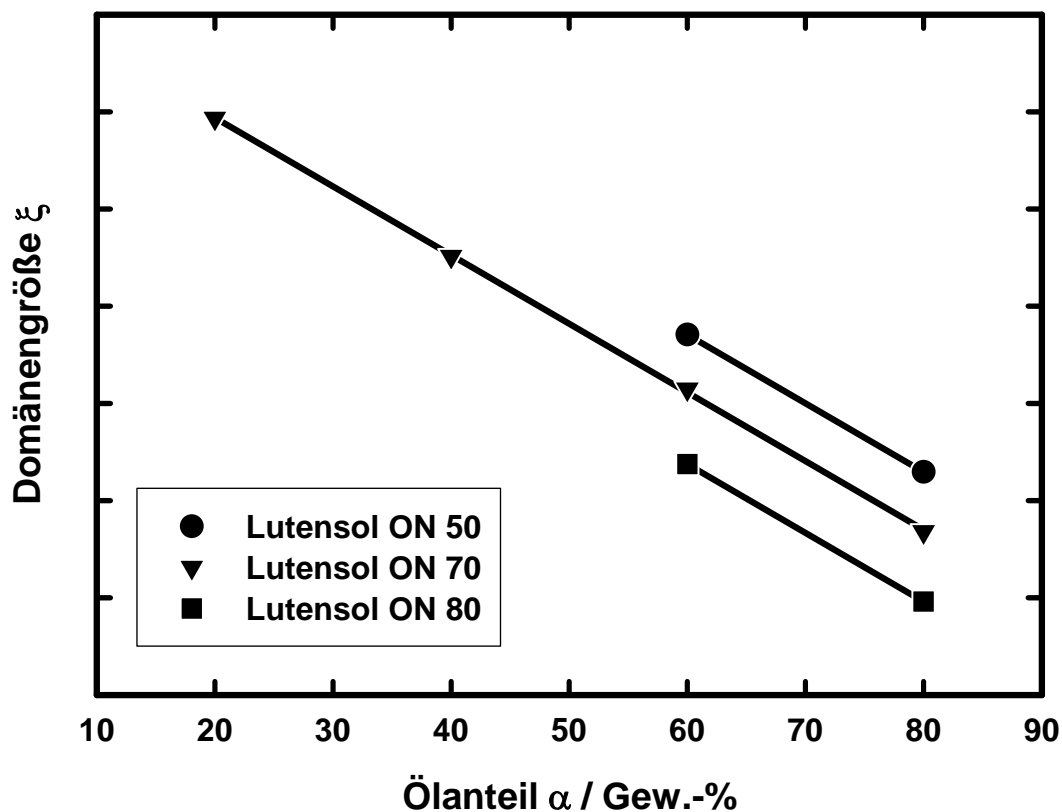


Abb. 5.5: Inversionstemperatur T und Tensidkonzentration bei \tilde{x} (SOTTMANN 1997)

Nach Gleichung (9) (siehe Kapitel 3.3) kann die Domänengröße am Knotenpunkt berechnet werden. Sie fällt mit steigendem Ölgehalt im Gemisch linear ab. Hydrophilere Tenside bilden kleinere Domänen als hydrophobere Tenside aus (Abb. 5.6).

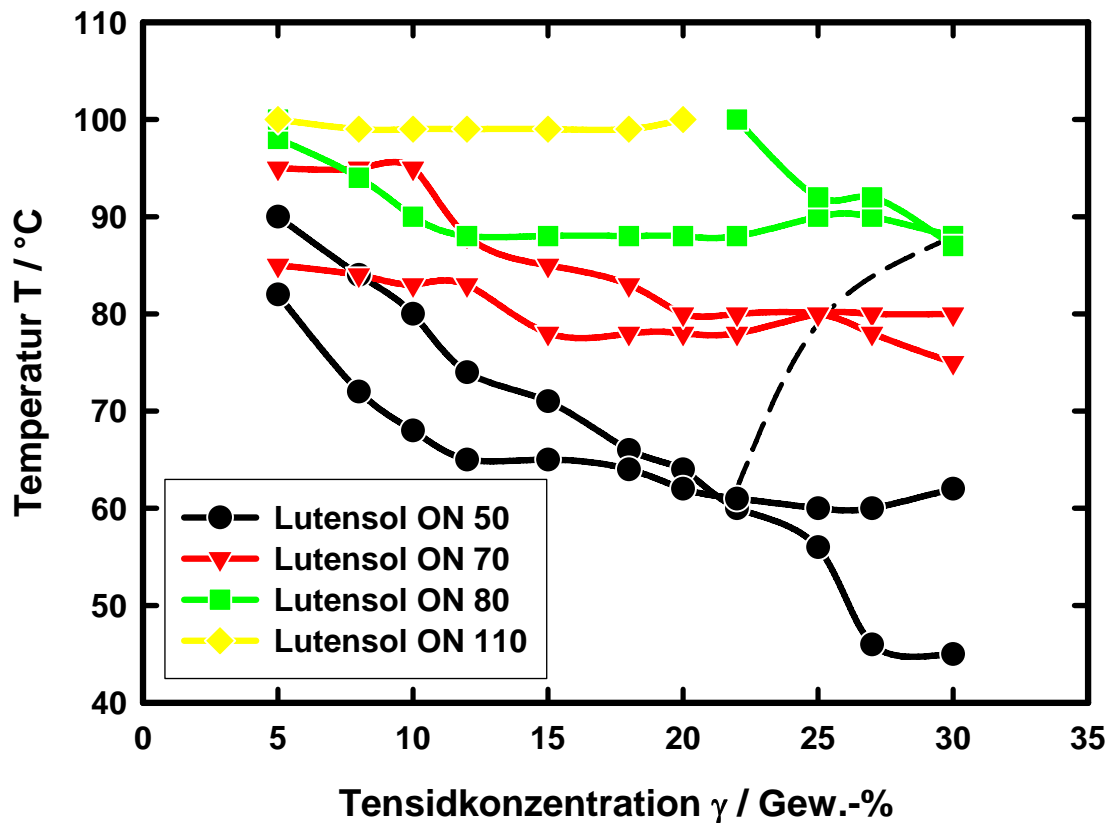


Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1) Unpolare Phase: 1-Octen;

Abb. 5.6: Domänengrößen am Inversionspunkt

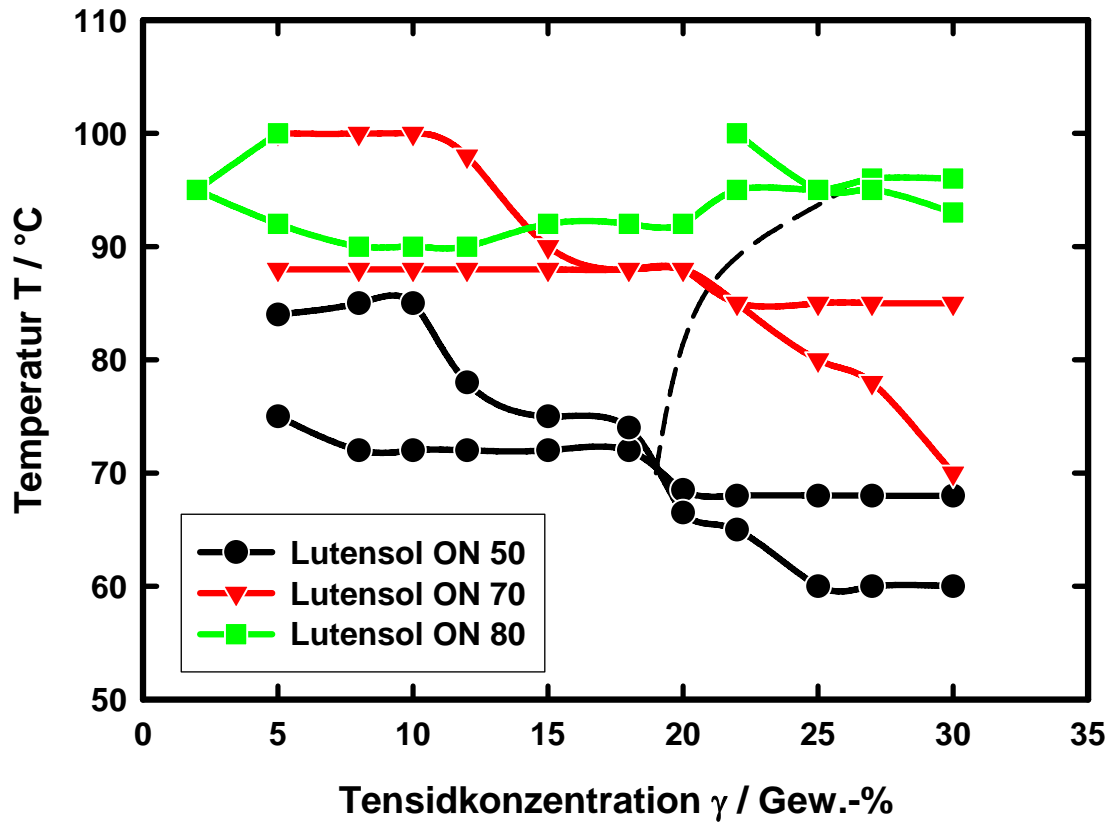
5.2 Einfluss des Tensids

In dem vorangegangenen Kapitel wurde teilweise schon auf den Einfluss der Tenside auf den Inversionspunkt eingegangen. In diesem Kapitel soll das gesamte Phasenverhalten bei verschiedener Hydrophilie der Tenside dargestellt werden. Steigt die Länge der hydrophilen Gruppe des Tensids an, verlagert sich der Phasenfisch zu höheren Temperaturen (Abb. 5.7, Abb. 5.8)



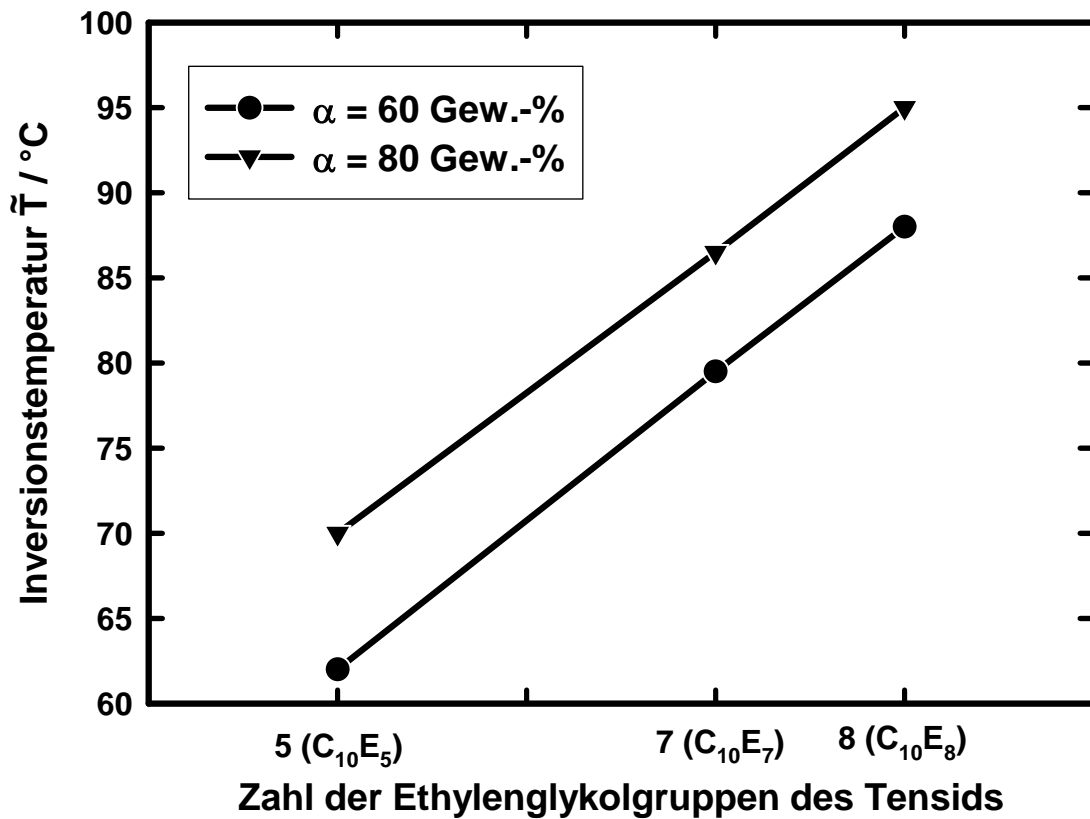
Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1) Unpolare Phase: 1-Octen;

Abb. 5.7: Einfluss des Tensids bei $\alpha = 0,6$



Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1); Unpolare Phase: 1-Octen;

Abb. 5.8: Einfluss des Tensids bei $\alpha = 0,8$



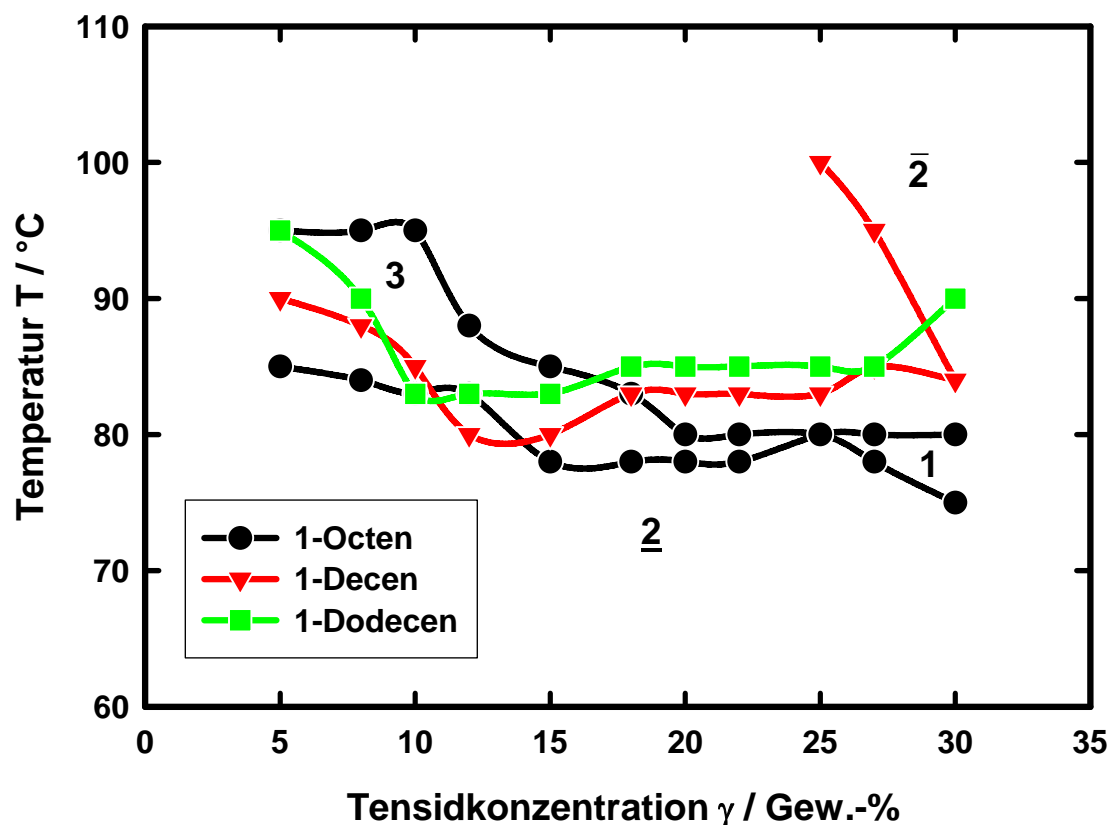
Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1); Unpolare Phase: 1-Octen;

Abb. 5.9: Inversionstemperaturen bei verschiedenen Tensiden

In Übereinstimmung mit DÖRFLER (1994) (siehe Abb. 3.9) erhöht sich die Temperatur des Inversionspunktes \tilde{x} bei hydrophileren Tensiden (Abb. 5.9). Gleichzeitig sind höhere Tensidkonzentrationen nötig, um das Einphasengebiet zu erreichen.

5.3 Einfluss des Öls

Wenn die Hydrophobizität des Öls steigt, sinkt damit die Effektivität des Tensids, d.h. es muss mehr Tensid eingesetzt werden, um eine einphasige Mischung zu erzeugen. Gleichzeitig steigt auch die Temperatur des Inversionspunktes, da das Tensid stärker dehydriert werden muss, um in beiden Phasen eine gleiche Löslichkeit zu besitzen.



Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1); Tensid: Lutensol® ON 70;

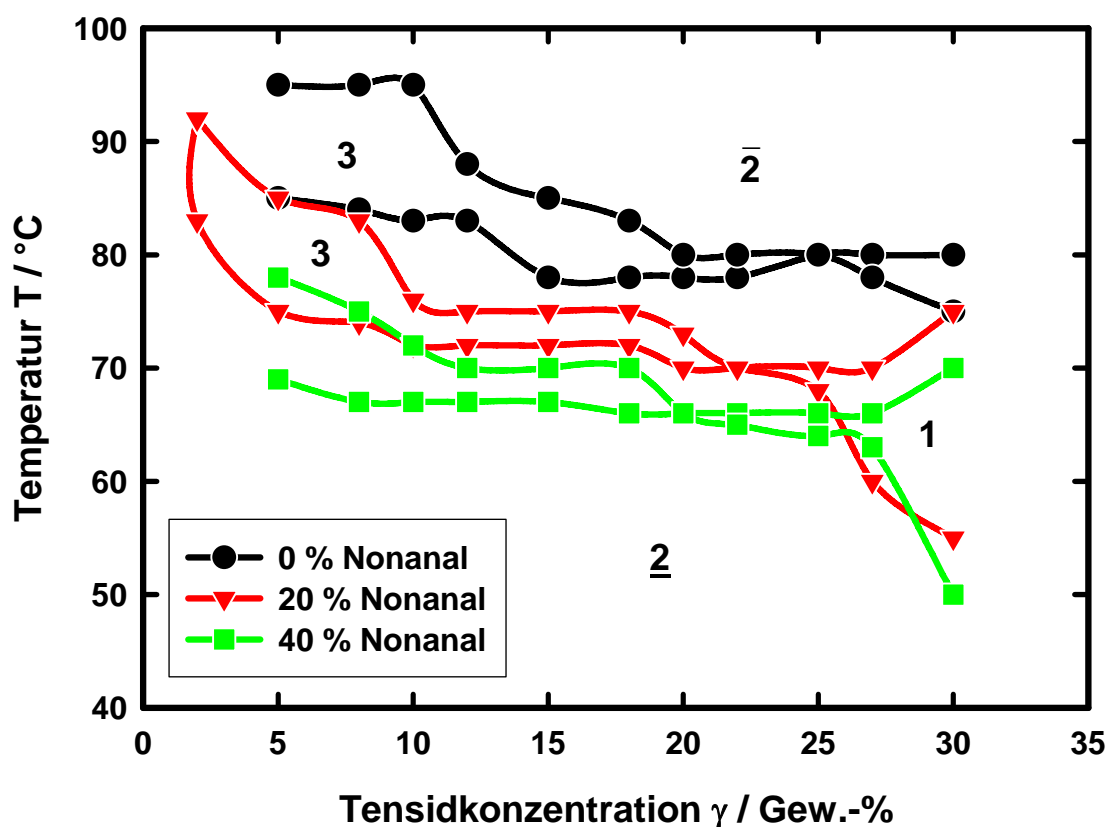
Abb. 5.10: Einfluss des Öls auf das Phasenverhalten

Der Bereich der dreiphasigen Mikroemulsion in Abb. 5.10 gerät bei den höheren Olefinen 1-Decen und 1-Dodecen wiederum an die Grenzen des Messbereichs. Daher war es bei diesen Olefinen nur möglich den unteren Rand des Phasenfishes zu vermessen. Damit eignen sich diese Olefine nicht für die Berechnung der Grenzflächenspannung, wie sie in Kapitel 6 für die

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit vorgenommen wird. Die Hydroformylierungsversuche wurden mit 1-Octen durchgeführt, wo ein vollständiger Phasenfisch vorliegt.

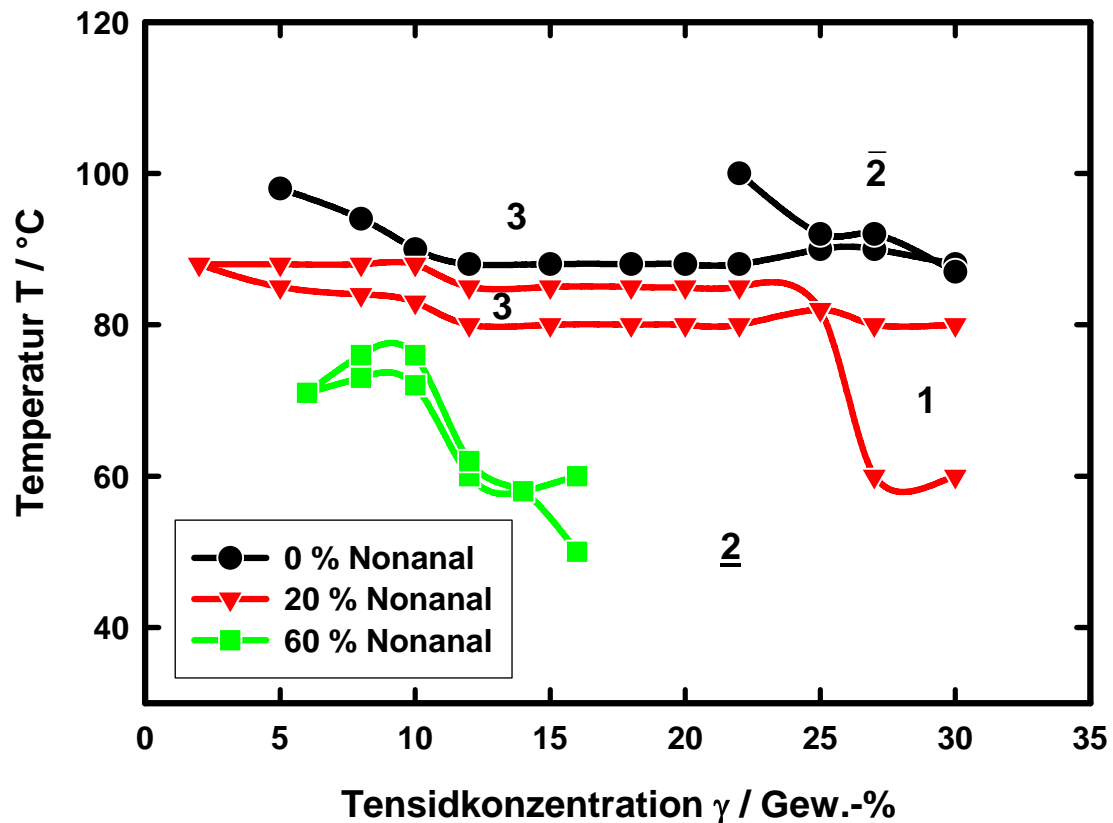
5.4 Veränderung des Phasenverhaltens während der Reaktion

Durch die Bildung von Nonanal während der Reaktion erhöht sich die Hydrophilie der organischen Phase. Demnach müssen sich die Phasenfische umgekehrt wie bei der Zunahme der Kettenlänge des Öls (Abb. 5.10) verhalten. In der Tat verschiebt sich mit steigendem Nonanalgehalt der Inversionspunkt zu niedrigeren Temperaturen und niedrigeren Tensidkonzentrationen (Abb. 5.11 und Abb. 5.12).



Polare Ph.: Katalysatorlsg. (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1); Unpolare Ph.: 1-Oct./Nonanal; Tensid: Lut.[®] ON 70;

Abb. 5.11: Einfluss verschiedener Nonanalkonzentrationen mit Lutensol[®] ON 70

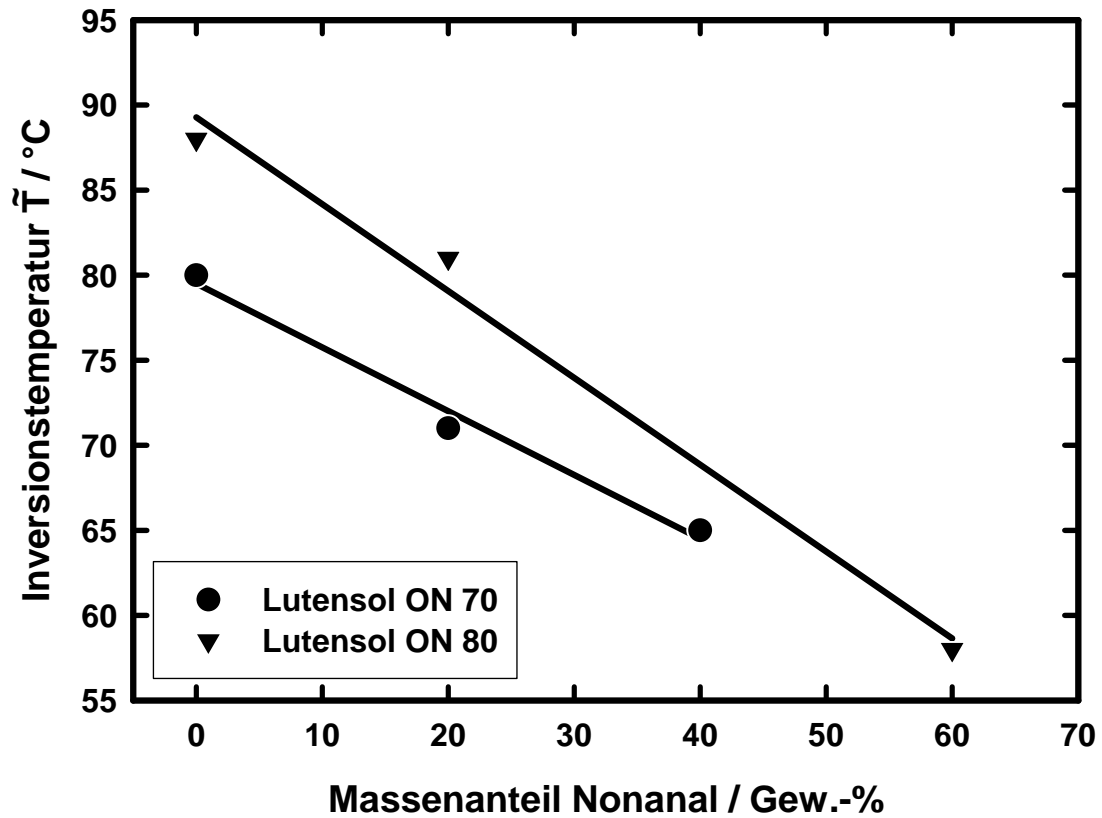


Polare Ph.: Katalysatorlsg. (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1); Unpolare Ph.: 1-Oct./Nonanal; Tensid: Lut.[®] ON 80;

Abb. 5.12: Einfluss verschiedener Nonanalkonzentrationen mit Lutensol[®] ON 80

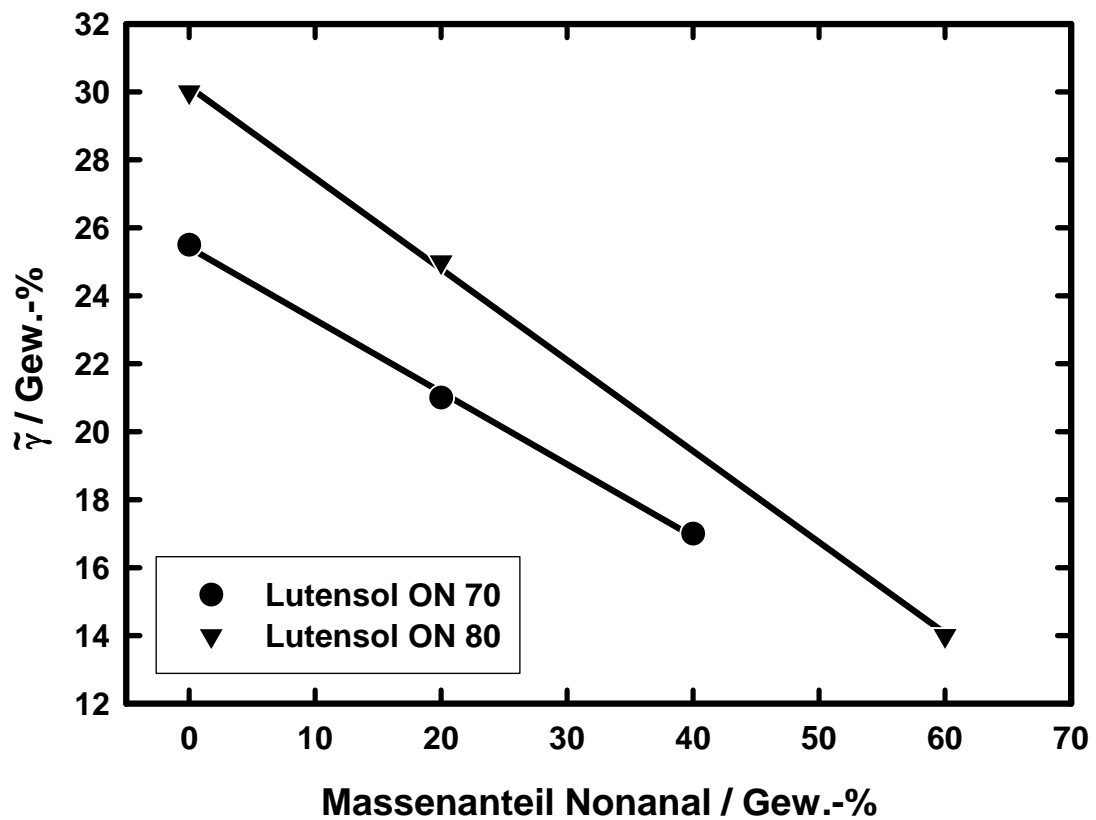
Außerdem kann man beobachten, wie die Phasenfische mit zunehmendem Nonanalanteil immer schmäler werden. Der Grund hierfür ist die größere Dichte des Nonanals gegenüber dem 1-Octen. Die organische Phase hat ein geringeres Volumen, wenn sie teilweise aus Nonanal besteht. Es muss demnach auch ein geringeres Volumen solubilisiert werden, um eine organische Überschussphase zu vermeiden.

Bei hohen Anteilen an Nonanal verringern sich die Einflüsse des Tensids. Sowohl bei der Inversionstemperatur (Abb. 5.13), als auch bei der Tensidkonzentration am Inversionspunkt (Abb. 5.14) nähern sich die Geraden der unterschiedlichen Tenside mit steigender Nonanalkonzentrationen an.



Polare Ph.: Katalysatorlsg. (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1); Unpolare Ph.: 1-Oct./Nonanal; Tensid: Lut.[®] ON 80;

Abb. 5.13: Inversionstemperatur bei verschiedenen Nonanalanteilen im Öl



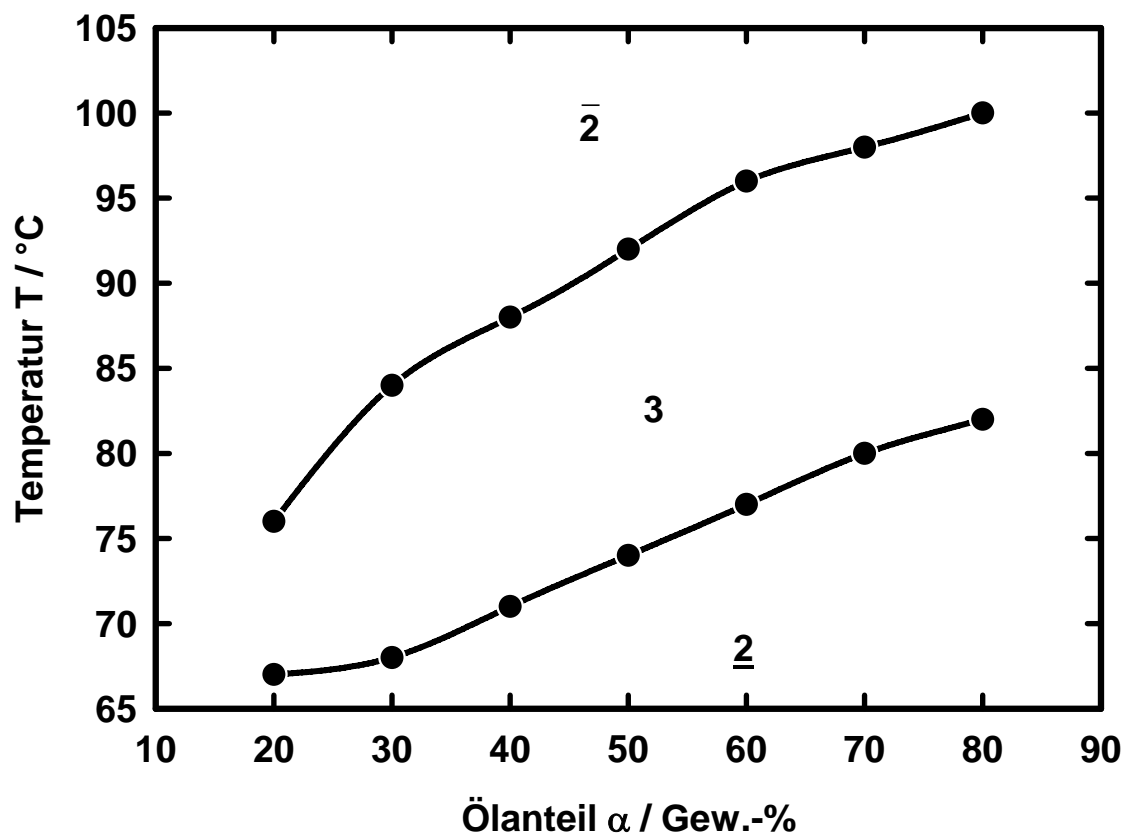
Polare Phase.: Katalysatorlösung. (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1); Unpolare Phase: 1-Oct./Nonanal;

Abb. 5.14: Tensidkonzentration am Inversionspunkt bei var. Nonanalanteilen im Öl

Wenn die Reaktion immer in der Nähe der Inversionstemperatur gefahren werden soll, weil hier die Grenzfläche am größten ist, dann muss der Anteil des Nonanals im Reaktor mit beachtet werden. Im diskontinuierlichen Betrieb müsste gegebenenfalls eine Senkung der Reaktionstemperatur im Verlauf der Reaktion vorgenommen werden. Dabei ist der Effekt stärker, wenn das Tensid hydrophiler ist.

5.5 Isotroper Kanal bei konstantem γ

Neben den Schnitt entlang der γ -Achse kann man Schnitte aus dem Gibbsschen Phasenprisma auch bei variablem α und konstantem γ darstellen. In diesem Diagramm erhält man den isotrophen Kanal (siehe Abb. 3.6), das durchgängige Einphasen- oder Dreiphasengebiet. In Abb. 5.15 erfolgt der vertikale Schnitt durch das Phasenprisma bei $\gamma < \tilde{\gamma}$, demnach also durch das Dreiphasengebiet.



Polare Phase: Katalysatorlösung (100 ppm Rh, P:Rh: 10:1) Unpolare Phase: 1-Octen; Tensid: Lut.[®] ON 70;

Abb. 5.15: Isotroper Kanal bei $\gamma = 10$ Gew.-%

Mit zunehmendem Ölanteil im Gemisch steigt die mittlere Temperatur des Dreiphasengebietes (\bar{T}). Eine größere organische Phase kann auch bei hydrophoberem Tensid mehr Wasser aufnehmen, bevor sich eine Wasser-Exzessphase ausbildet.

5.6 Phasenvolumina

In Abb. 5.16 sind die Volumina der verschiedenen Phasen dargestellt, die bei Variation von Temperatur und Tensidkonzentration auftreten. Verwendet wurden 1,6 g Katalysatorlösung und 2,4 g 1-Octen ($\alpha = 0,6$) mit dem Tensid Lutensol[®] ON 70. Die wässrige Überschussphase existiert nur bei hohen Temperaturen oberhalb der *PIT*. Tritt sie gleichzeitig mit einer noch nicht in die Mikroemulsionsphase absorbierten organischen Überschussphase auf, so ist man im Bereich der dreiphasigen Mikroemulsion. Verschwindet die organische Überschussphase, bevor es zu einer Ausbildung der wässrigen Phase kommt, bildet sich die einphasige Mikroemulsion. Diese liegt nur in dem schmalen Korridor zwischen 78 und 83 °C bei $\gamma > 0,23$ vor.

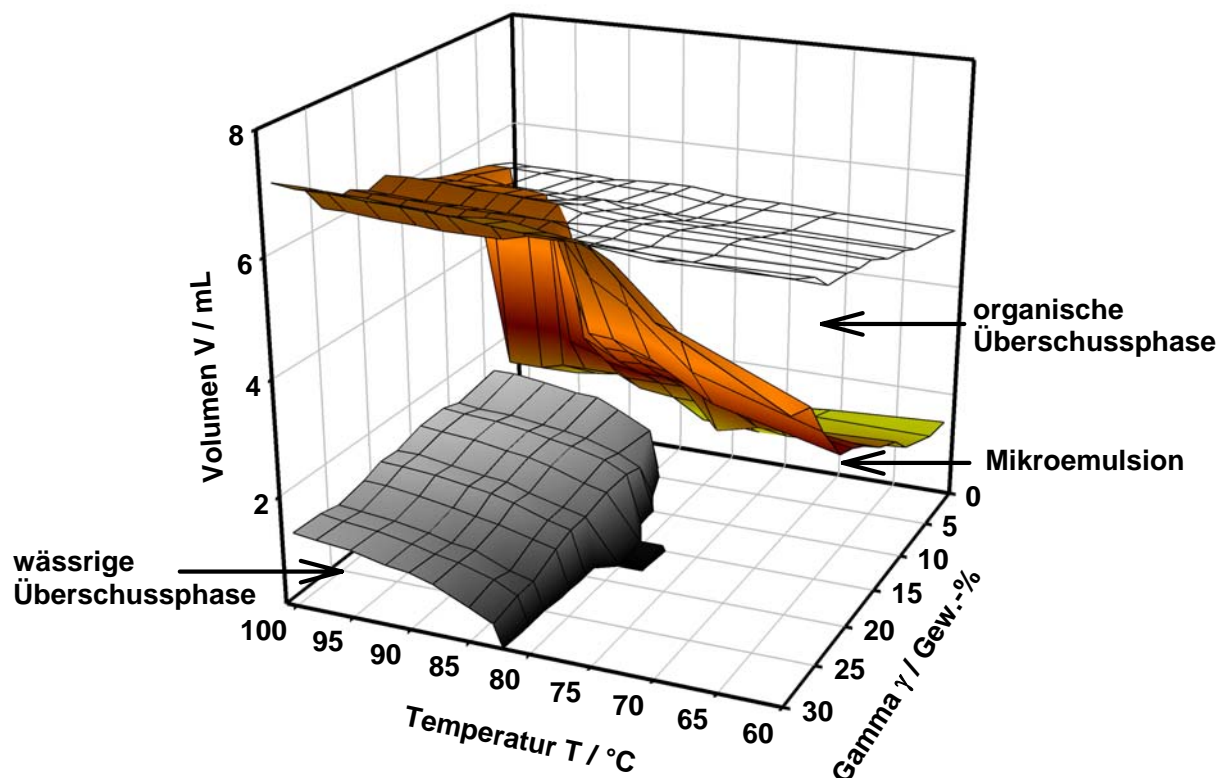


Abb. 5.16: Volumenverteilung der Phasen

Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Phasenvolumina der Tensidkonzentrationen $\gamma = 10, 20$ und 30 Gew.-% noch einmal im Verlauf der Temperatur dargestellt (Abb. 5.17). Bei höheren Tensidkonzentrationen ist das Volumen der Öl/Wasser Mikroemulsion deutlich

größer. Einerseits beinhaltet die Phase mehr Tensid ($\gamma = 0,1$: 0,44 g; $\gamma = 0,2$: 1 g; $\gamma = 0,3$: 1,73 g) und kann daher zum anderen auch mehr Öl in sich aufnehmen. Ist die Aufnahmekapazität so groß, dass alles Öl dispergiert werden kann, wird eine einphasige Mikroemulsion gebildet. Im Falle der dreiphasigen Mikroemulsion verschwindet die organische Überschussphase erst nach der Phaseninversion. Dann vereinigen sich die Mittelphase und die Überschussphase sehr abrupt ohne eine vorherige Verkleinerung der organischen Exzessphase.

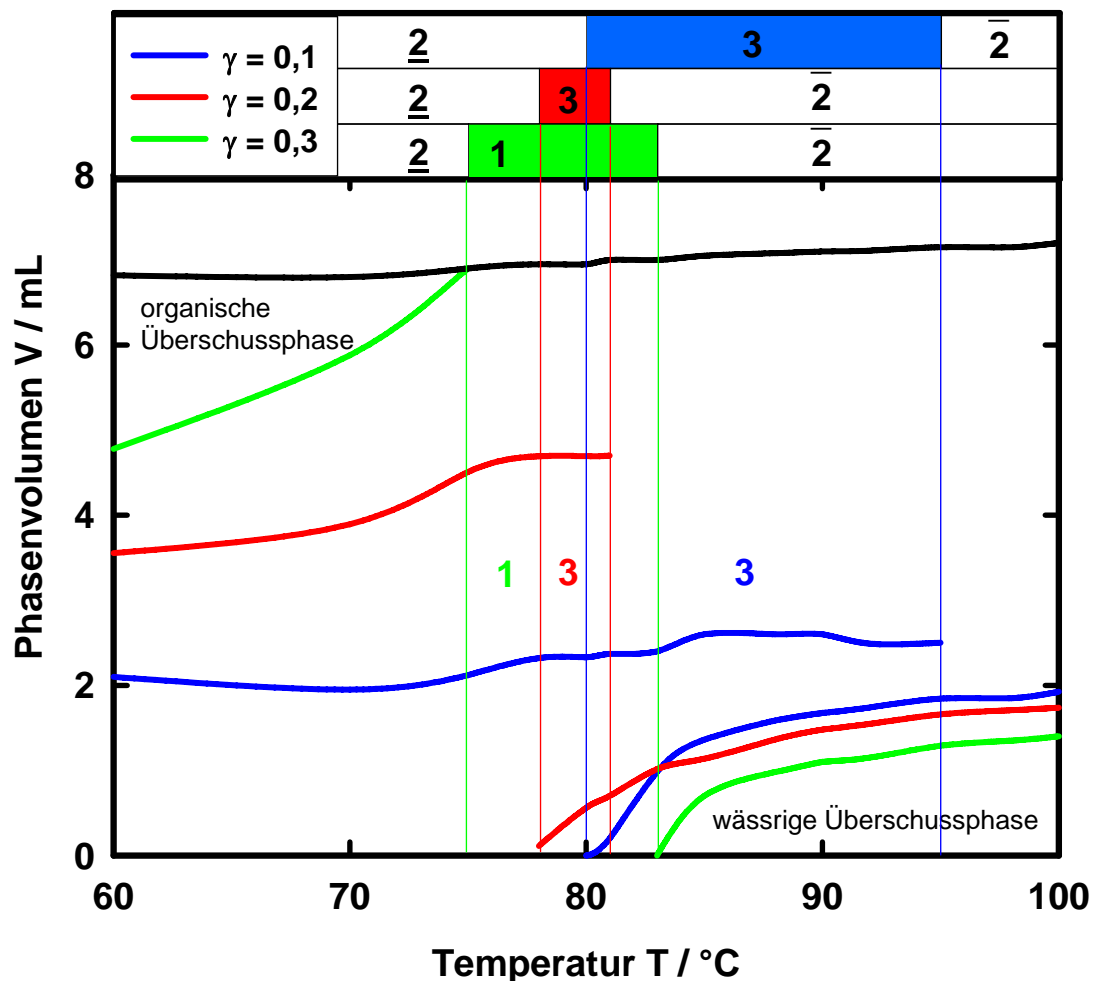


Abb. 5.17: Phasenvolumina ausgewählter Tensidkonzentrationen

An dem Diagramm ist ebenfalls abzulesen, dass sich der Mittelpunkt der Mikroemulsionsphase bei höheren Tensidkonzentrationen zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Die größten Volumina der Mikroemulsionsphase lassen sich mit höheren Tensidkonzentrationen erreichen. In Kapitel 6.4 wird gezeigt werden, dass die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls bei hohen Tensidkonzentrationen zu erreichen sind.

6 Ergebnisse der Hydroformylierungsversuche

Die Hydroformylierungen wurden in den meisten Versuchen mit 1-Octen als Modellolefin durchgeführt. Neben den Hauptreaktionen zum n- und iso-Nonanal isomerisiert das 1-Octen im nennenswerten Umfang zu den thermodynamisch stabileren cis- oder trans-2-Octenen. Auch diese können ebenfalls hydroformyliert oder isomerisiert werden, allerdings mit einer geringeren Geschwindigkeit als 1-Octen. Die Isomerisierung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Setzt man reines 2-Octen ein, entsteht ebenfalls n-Nonanal, welches sich nur aus 1-Octen gebildet haben kann. Die möglichen Hydroformylierungs- und Isomerisierungsreaktionen sind in Abb. 6.1 dargestellt.

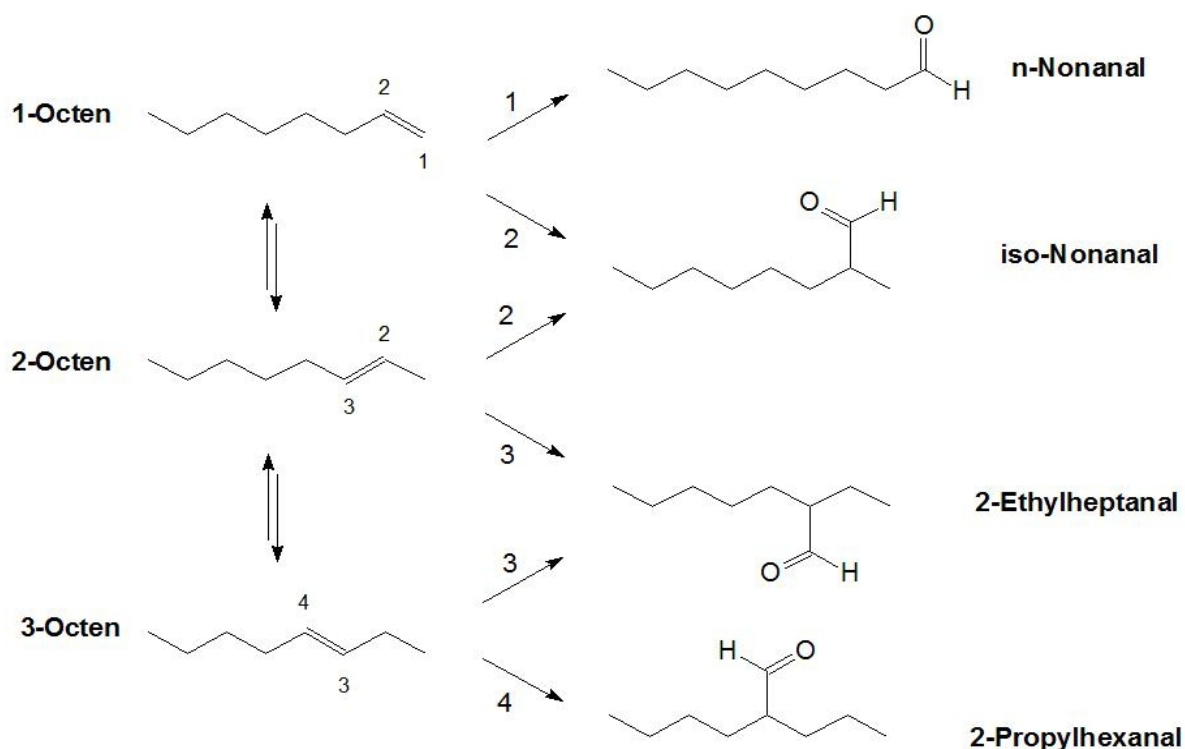


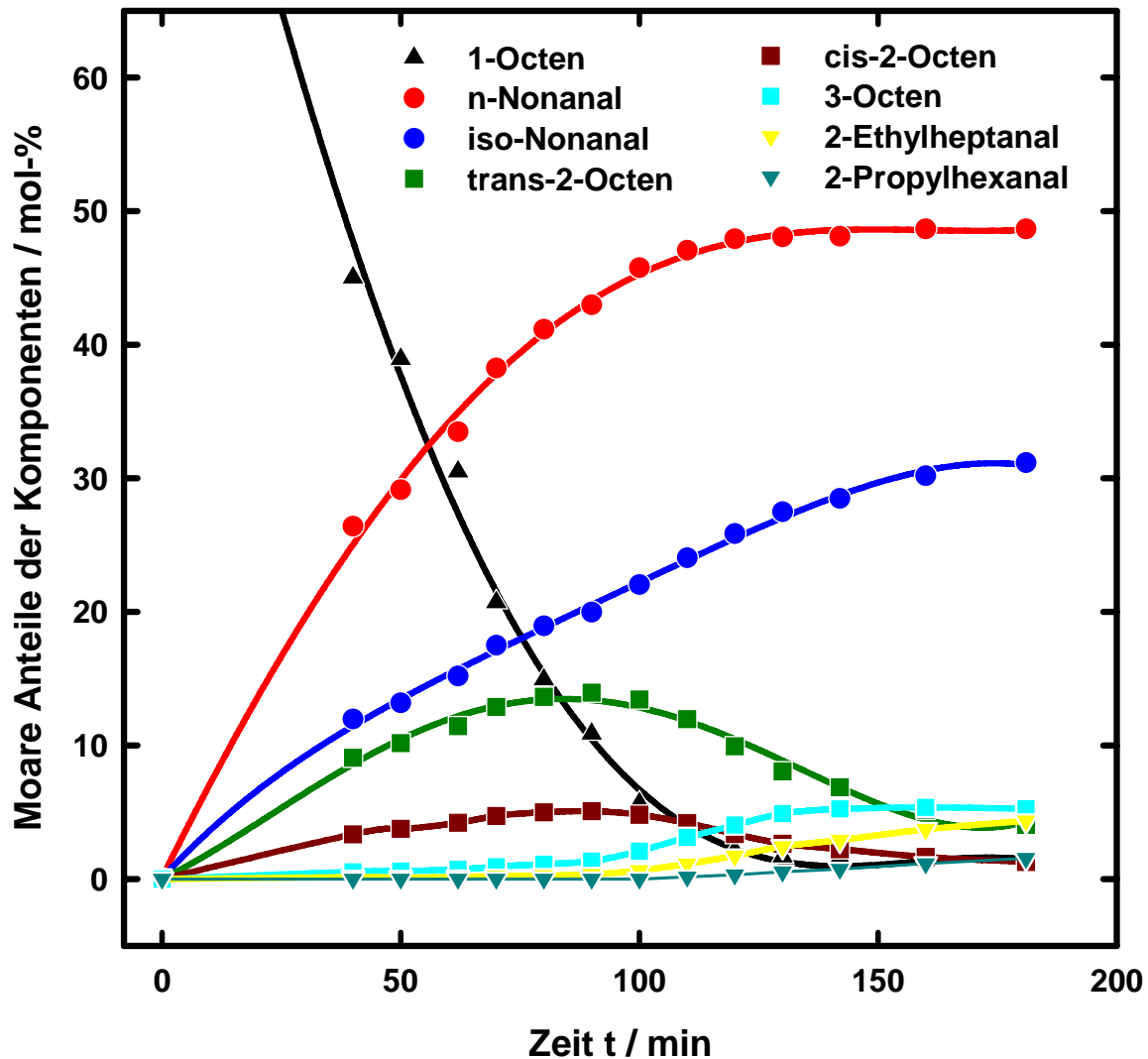
Abb. 6.1: Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Octen

Aus dem Reaktionsnetzwerk ist ersichtlich, wie entscheidend die Selektivität zwischen der Hydroformylierung und der Isomerisierung für die n-Nonanal-Ausbeute ist, da bei einem großen Angebot an 2-Octen vermehrt verzweigte Aldehyde gebildet werden.

Erfolgt im Katalysezyklus die Koordination am β -Kohlenstoff des Olefins, ist die β -Eliminierung zum 2-Olefin die Konkurrenzreaktion zur Hydroformylierung zum iso-Aldehyd. Erhöht man die Wahrscheinlichkeit der Eliminierung, beispielsweise durch

Temperaturerhöhung, steigt gleichzeitig das Verhältnis zwischen dem n- und dem iso-Produkt, solange das 2-Olefin nicht hydroformyliert wird.

Ein Versuch mit kontinuierlicher Probenentnahme zeigt die Verteilung der einzelnen Komponenten im Reaktionsverlauf (Abb. 6.2).



Bedingungen: Rh-Konz.: 500 ppm; P/Rh-Verh.: 5:1; γ : 0,01; α : 0,6; T: 100 °C; P: 70 bar; Lut.[®] ON 80;

Abb. 6.2: Molare Anteile der Olefine und Aldehyde im Reaktionsverlauf (KUPKA 2000)

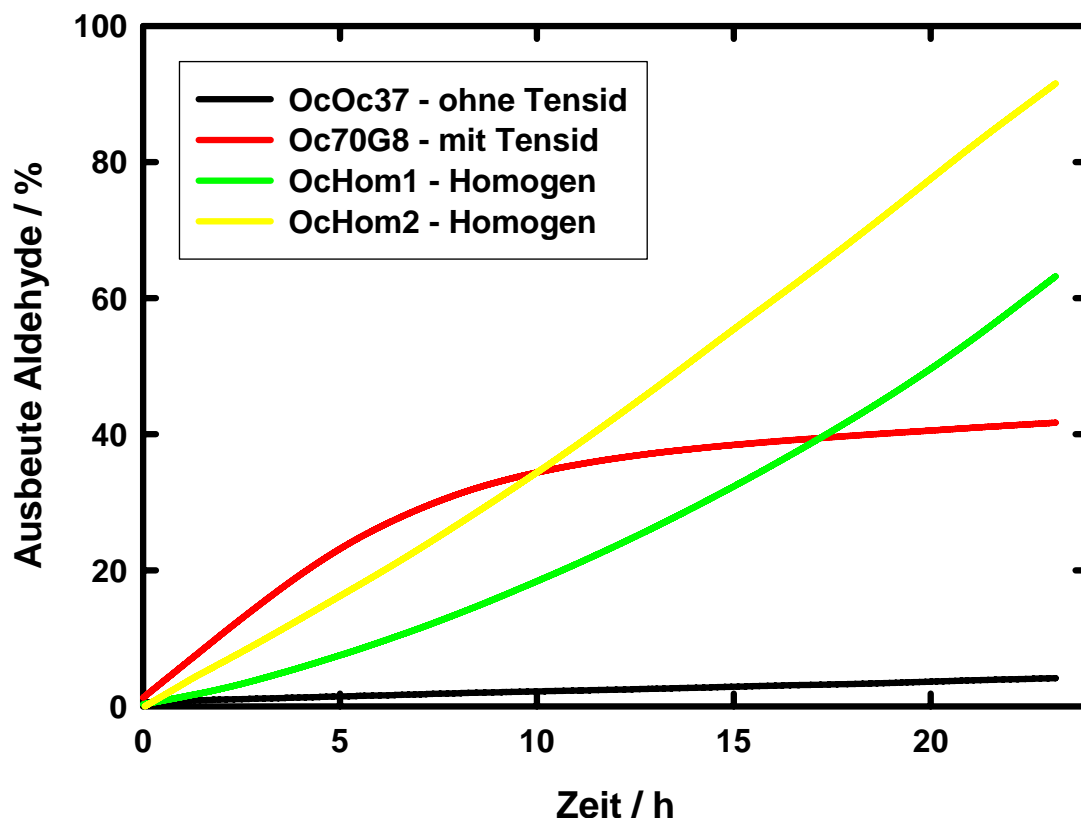
Aus dem 1-Octen entstehen zu Beginn n-Nonanal, iso-Nonanal und die 2-Octene. Fällt die 1-Octenkonzentration unter 10 %, stagniert die Bildung von n-Nonanal. Gleichzeitig beginnt der Abbau von 2-Octen zum iso-Nonanal und 3-Octen. Dementsprechend wird iso-Nonanal sehr viel länger gebildet als n-Nonanal. In dieser Spanne verändert sich das n/iso-Verhältnis am stärksten. Wird unter den Olefinen die Konzentration von 3-Octen dominant, werden 2-Ethylheptanal und 2-Propylhexanal im größeren Umfang gebildet.

6.1 Vergleich mit tensidfreien und mit homogenen Reaktionen

Wenn die zweiphasige Hydroformylierung höhermolekularer Olefine in Mikroemulsionen eine Alternative zu homogenen Verfahren sein soll, muss sie vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen.

Es zeigt sich, dass die Vergrößerung der Grenzfläche durch die Zugabe des Tensids eine starke Beschleunigung der Reaktion bewirkt. In Abb. 6.3 ist die Aldehydausbeute über 24 Stunden dargestellt. Bei der Verwendung von 10 % Lutensol® ON 70 ist die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 25 schneller als bei tensidfreier, zweiphasiger Reaktionsführung. Die beiden einphasig durchgeführten Reaktionen OcHom1 und OcHom2 wurden mit TPP als Ligand und Toluol als Lösemittel durchgeführt. Diese homogenen Reaktionen benötigen eine längere Zeit, um den aktiven Katalysator zu bilden. Bei OcHom1 wurde ein unpräformierter Katalysator verwendet. In diesem Fall bildet sich der aktive Katalysator erst während der Reaktion, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit im Zeitverlauf ansteigt. Der Katalysator in der Reaktion OcHom2 wurde vor dem Einsatz 24 Stunden unter Reaktionsbedingungen präformiert. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist nur noch sehr schwach ausgeprägt. Im späteren Verlauf zeigen beide Reaktionen dieselbe Geschwindigkeit von $TOF = 506 \text{ h}^{-1}$. Die zweiphasige Reaktion Oc70G8, mit dem selben Olefin/Rhodium-Verhältnis wie die einphasigen Reaktionen, besitzt eine ähnliche oder bessere Reaktionsgeschwindigkeiten im Anfangsbereich. Im späteren Verlauf verlangsamt sich die Reaktion deutlich. Dies hat im Wesentlichen drei Gründe:

- Bei zweiphasiger Reaktionsführung ist die Isomerisierungsrate zum 2-Octen deutlich erhöht (Tabelle 6.1). Die Hydroformylierung dieses internen Olefins ist aber deutlich langsamer als die terminaler Olefine.
- Die Aktivität des Katalysators lässt bei längerem Kontakt mit Synthesegas nach (siehe Tabelle 4.7). Vermutlich kommt es zur Bildung von Rhodiumclustern, welche vor allem die Isomerisierungen katalysieren.
- Die Entstehung des Nonanals führt zu einer Änderung der lipophilen Eigenschaften der organischen Phase. Durch die Verschiebung des Phasenfisches (siehe Abb. 5.11) wächst die Entfernung zur Phaseninversionstemperatur und der größten Grenzfläche. Es folgt eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit.



Bedingungen: P/Rh-Verhältnis: 10:1; Olefin/Rh-Verhältnis: 13000; T: 85 °C; P: 70 bar

Abb. 6.3: Aldehydausbeuten verschiedener Reaktionsumgebungen bei 85°C

Tabelle 6.1 zeigt die Selektivitäten der dargestellten Versuche. Einphasige Reaktionsführungen haben deutlich verbesserte Selektivitäten zur Aldehydbildung als zweiphasige Reaktionen. Die Entstehung der Octenisomere ist praktisch zu vernachlässigen. BARICELLI et al. (2004) kommen in ihrem Vergleich der homogenen und der zweiphasigen Hydroformylierung zu dem gleichen Ergebnis. Sie begründen die hohe Isomerisierungstendenz der zweiphasigen Reaktionsführung mit der geringeren Löslichkeit des Synthesegases im Wasser.

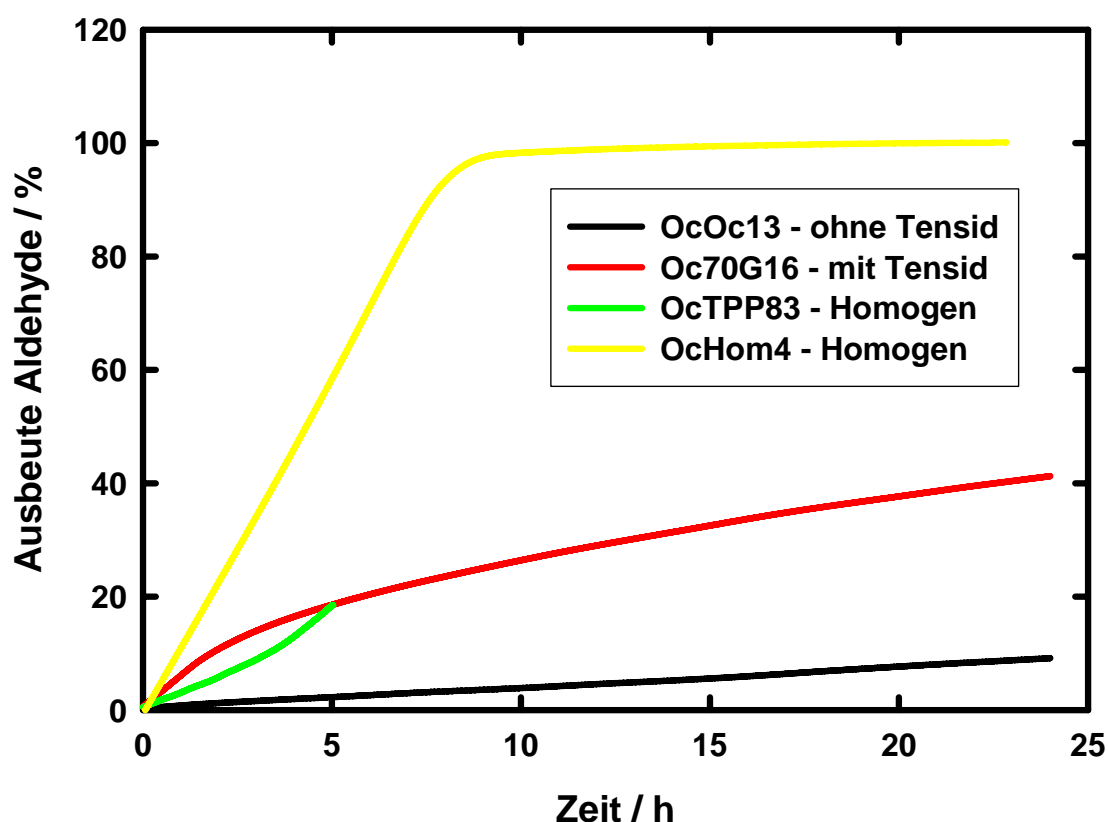
Die Vergrößerung der Phasengrenzfläche durch Tensidzugabe führt ebenfalls zu einer Bevorzugung der Hydroformylierung. Auf dieses Phänomen wird in den Kapiteln 6.4.4 und 6.6.3 noch näher eingegangen.

Tabelle 6.1: Vergleich verschiedener Reaktionsumgebungen bei 85 °C nach 24 h

Versuch	Bemerkung	Olefin/Rh-Verhältnis	Umsatz /%	TOF ₀ /h ⁻¹	Selektivität n-Nonanal/%	Selektivität Isomere ¹ /%
OcOc37	Tensidfrei	13502	3,907	18,8	53,04	26,57
Oc70G8	$\gamma = 10 \%$	13646	52,57	657,5	58,72	16,49
OcHom1	unpräformiert	13005	64,99	134,6	72,33	0,59
OcHom2	präformiert	12946	94,23	473,6	72,39	0,44

1: trans-2-Octen, cis-2-Octen, trans-3-Octen

Bei 100 °C ist das Verhalten der Reaktionen ähnlich wie bei 85 °C (Abb. 6.4). Die unpräformierte, einphasige Reaktion OcTPP83 zeigt eine starke Reaktionsbeschleunigung. Am Beispiel des präformierten Versuchs OcHom4 wird deutlich, dass die Geschwindigkeiten einphasiger Reaktionen unabhängig von der Olefinkonzentration sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muss in diesem Fall die oxidative Addition des Wasserstoffs sein.



Bedingungen: P/Rh-Verhältnis: 10:1; T: 100 °C; P: 70 bar;

Abb. 6.4: Aldehydausbeuten verschiedener Reaktionsumgebungen bei 100°C

Die höheren Temperaturen bewirken eine stärkere Doppelbindungsisomerisierung (Tabelle 6.2). Daher fallen die anfangs höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bei der zweiphasigen

Reaktionsführung schneller ab. Die n/iso-Verhältnisse zeigen die Konkurrenz der Isomerisierung zur Bildung des iso-Nonanals. Der Versuch OcOc13 hat einen Anteil von 52,22 % innerständige Olefine gebildet, weist aber die höchste n/iso-Selektivität auf. Die starke Bevorzugung der β -Eliminierung vermindert die Bildung des iso-Nonanals und verschiebt so das n/iso-Verhältnis zu höheren Werten, obwohl die Reaktion unselektiver ist. Es wird deutlich, dass die n/iso-Selektivität eine unpassende Größe zur Beschreibung der Selektivität der Reaktion ist.

Tabelle 6.2: Vergleich verschiedener Reaktionsumgebungen bei 100 °C nach 24 h¹

Versuch	Bemerkung	Olefin/Rh- Verhältnis	Umsatz /%	TOF ₀ /h ⁻¹	Selekt. n-Nona./%	Selekt. Isom. ² /%	n/iso- Selekt./%
OcOc13	Tensidfrei	13596	18,81	45,8	35,75	52,22	74,81
Oc70G16	$\gamma = 10\%$	13739	80,86	1337,7	50,43	30,09	72,47
OcTPP83	unpräform.	20130	18,79	2,6	69,54	4,33	72,67
OcHOM4	präformiert	13122	99,78	1531,0	69,95	0,45	71,75

1: Versuch OcTPP83 nach 5 h

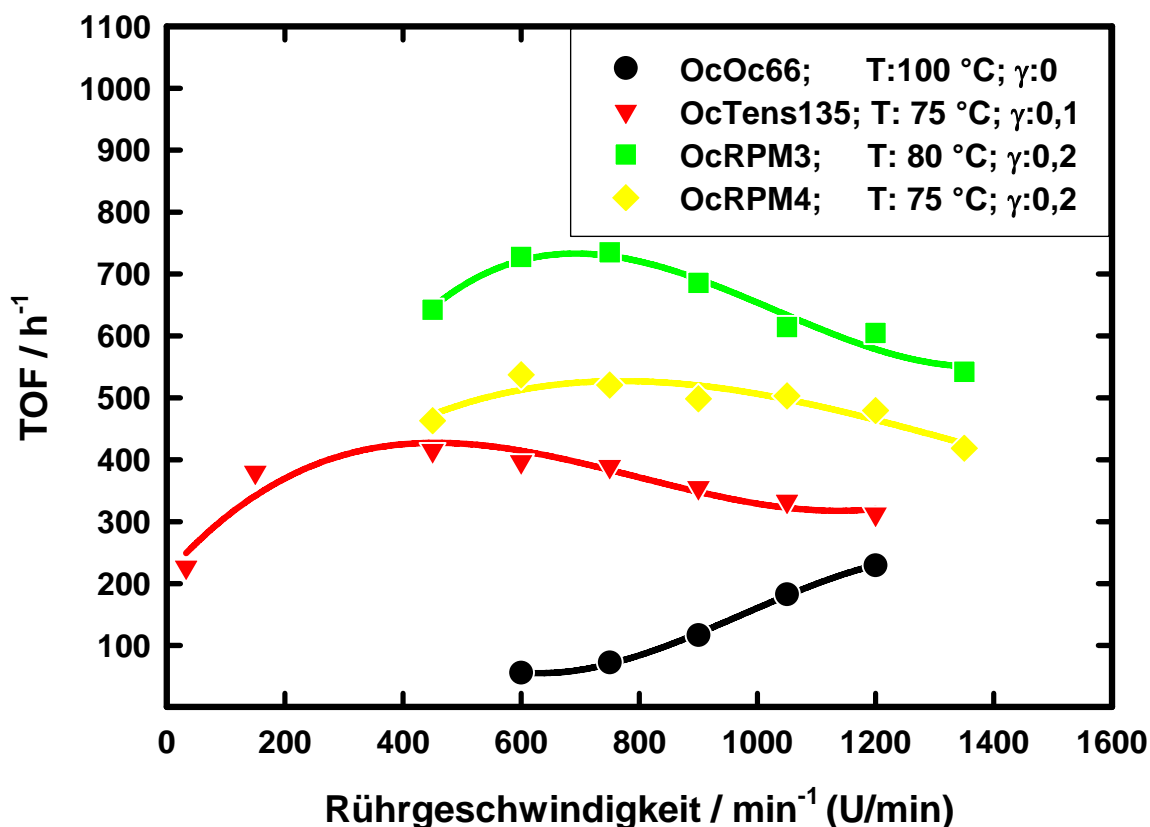
2: trans-2-Octen, cis-2-Octen, trans-3-Octen

Im Vergleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ist die zweiphasige Hydroformylierung in Mikroemulsion konkurrenzfähig mit der einphasigen Betriebsweise. Wenn es gelingt, dem verstärkten Katalysatorabbau und der Isomerisierungstendenz entgegenzuwirken, erhält man ein System mit hohen Ausbeuten und einfachem Katalysatorrecycling.

6.2 Einfluss der Rührerdrehzahl

Die Variation der Rührerdrehzahl gibt Auskunft darüber, ob die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen der Transport- oder der Reaktionslimitierung unterliegt. Es liegt Transportlimitierung vor, wenn der Übergang des Gases in die Flüssigkeit geschwindigkeitsbestimmend wird.

Bei der experimentellen Überprüfung wurde in einem laufenden Versuch ca. alle 30 Minuten die Drehzahl verändert. Damit die abnehmende 1-Octenkonzentration nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis hat, wurden Versuchsbedingungen mit niedriger Abnahme der Konzentration gewählt. Es wurden abwechselnd hohe und niedrige Drehzahlen vermessen, um den Einfluss der Octenkonzentration ausschließen zu können. Abb. 6.5 zeigt den Zusammenhang zwischen der Rührerdrehzahl und der Reaktionsgeschwindigkeit.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.5: Variation der Rührerdrehzahl

Der Stärke der Stoffübergangs wurde durch Messung des volumenspezifischen Stoffübergangskoeffizienten k_{ga} in einer wässrig/organischen Lösung ohne Katalysator bei Reaktionsbedingungen (T : 75 °C, P : 70 bar α : 0,6, γ : 0,1) untersucht. Der Vergleich des Gesamtwiderstandes der Reaktion mit dem Widerstand für den Stoffübergang ($1/k_{\text{ga}}$) zeigt, dass die Transportlimitierung nur bei niedrigen Drehzahlen eine Rolle spielt. Bei dem Versuch OcTens135 ist der Gas-Flüssig-Stoffübergang bis ca. 400 Umdrehungen pro Minute bestimmend. Ab dieser Drehzahl ist kein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mehr zu beobachten. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit höher, ist die Gasabsorption auch noch bei höheren Drehzahlen bestimmend (OcRPM3, OcRPM4).

Ohne Tensid (OcOc66) ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich langsamer als der Stofftransport. In diesem Fall führt die Erhöhung der Rührerdrehzahl zu einer besseren Dispergierung der Wassertröpfchen im Öl. Die Grenzfläche nimmt zu, und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Die bessere Vermischung der Phasen mit höheren Umdrehungszahlen lässt sich auch optisch nachweisen. In Abb. 6.6 ist die Vermischung von 1-Octen mit einer gefärbten wässrigen Phase gezeigt. Zunehmende Rührerdrehzahlen führen zu kleineren Tropfen in der Mischung. Bei dem durchgeführten Experiment handelt es sich

somit um eine transportlimitierte Reaktion, bei der die Größe der Grenzschicht einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt.



Abb. 6.6: Vermischung der Reaktionsphasen bei variablen Rührgeschwindigkeiten

Wird der Reaktionsmischung Tensid zugesetzt, ist die Größe der wässrig/organischen Grenzfläche nur noch zu einem geringen Anteil von der Rührerdrehzahl abhängig, da die Tropfenbildung bei einer Mikroemulsion auch ohne die Zuführung mechanischer Energie stattfindet. Abb. 6.7 zeigt die Vermischung der Phasen mit Tensidzusatz. Schon kleine Umdrehungszahlen (>400) führen zu einer feinen Dispersion. Eine weitere Erhöhung der Drehzahl führt zu keiner optischen Veränderung der Mischung.

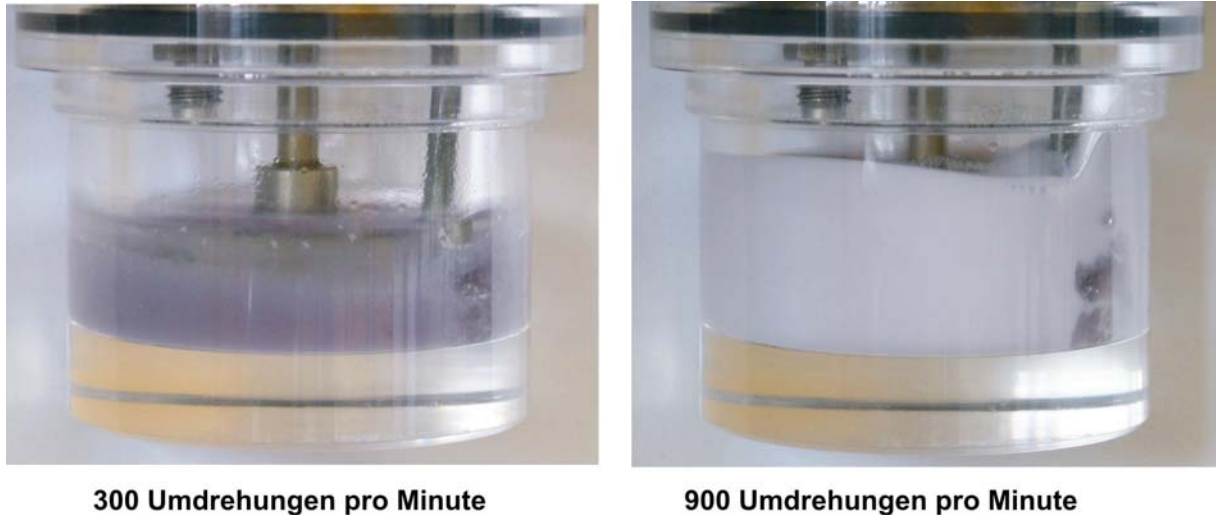


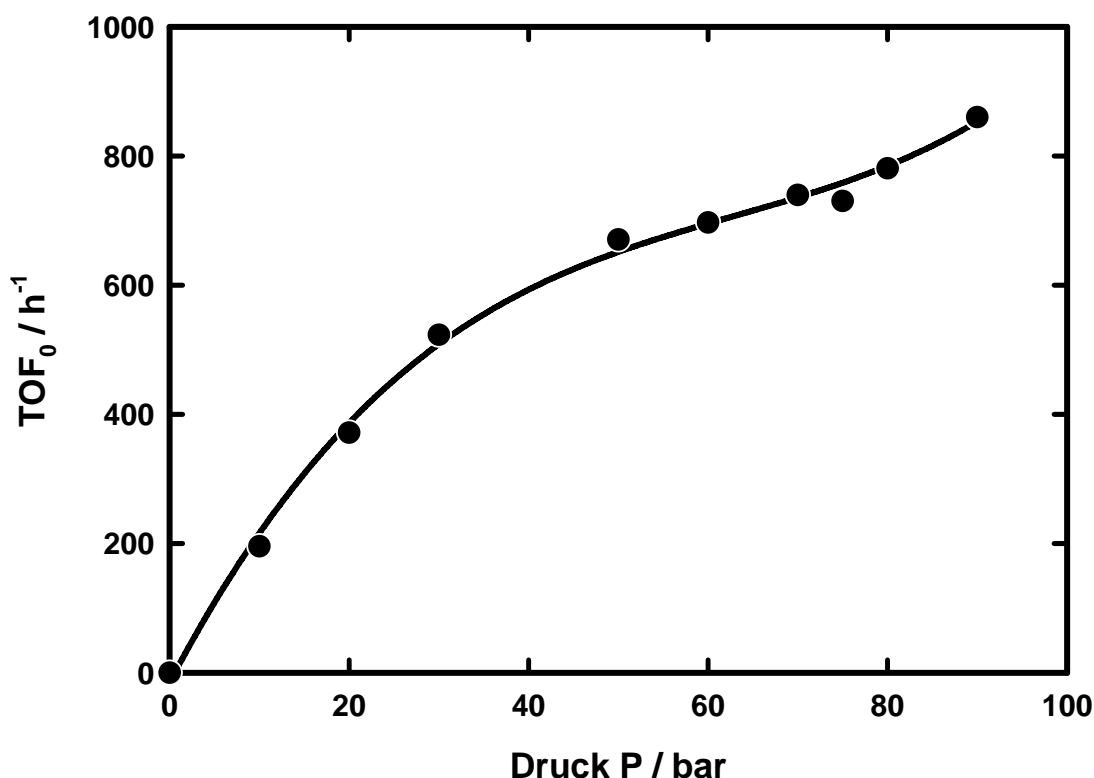
Abb. 6.7: Vermischung der Reaktionsphasen mit $\gamma = 10$ Gew.-% Tensidanteil

Somit liegt bei der Reaktion mit Mikroemulsion im Bereich kleiner Drehzahlen Stoffübergangslimitierung des Gases vor. Ist diese überwunden, kommt es zu einer leichten Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Drehzahl. Hier kommt es eventuell durch Zentrifugalwirkung zu vermindertem Austausch mit den Überschussphasen.

Alle weiteren Versuche wurden bei 900 Umdrehungen pro Minute durchgeführt, damit der Stoffübergang des Gases in die flüssigen Phasen nur einen geringen Einfluss hat.

6.3 Einfluss des Drucks

Die Wirkung der Gas-Partialdrücke auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung wurde in den Kapiteln 2.3.3 und 2.4 diskutiert. Der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks folgt in den meisten Veröffentlichungen einer Kinetik mit positiver Ordnung, während der Kohlenmonoxidpartialdruck eine negative, oder sehr niedrige positive Ordnung aufweist (Beispielsweise CHAUDHARI & BHANAGE 1998; FROHNING & KOHL-PAINTNER 1996). Die durchgeführten Versuche in mizellarer Umgebung zeigen eine Druckabhängigkeit der Ordnung (Abb. 6.8, Tabelle 9.5).



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; γ : 0,1; T: 85 °C; CO:H₂: 1:1; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.8: Einfluss des Drucks auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

Die gemeinsame Reaktionsordnung für den Einfluss des Wasserstoff- und Kohlenmonoxidpartialdruck nimmt mit steigendem Druck zu. Bei niedrigem Synthesegasdruck liegt eine Ordnung von ca. 0,7 vor. Ab einem Druck von etwa 50 bar ist die Ordnung größer 1. Durch den höheren Partialdruck des Kohlenmonoxids verschiebt sich das Ligandgleichgewicht zwischen dem CO und dem TPPTS auf die Seite des Komplexes, der zu einem höheren Anteil mit CO koordiniert ist. Dieser Komplex ist der reaktivere, aber auch der weniger selektive. Es kommt zu einer stärkeren Bildung von iso-Nonanal. Eine genauere Betrachtung des Einflusses des Synthesegasdrucks auf die Selektivität der Reaktion folgt in Kapitel 6.6.3.

6.4 Einfluss des Phasenzustandes

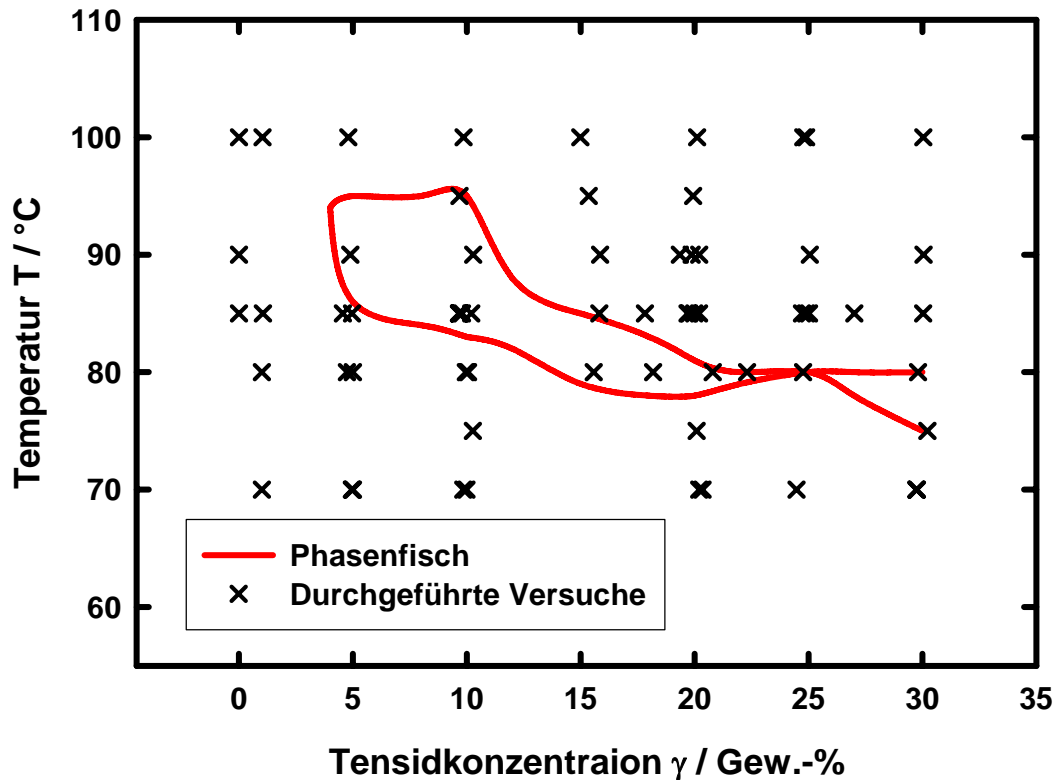
Bei Veränderung der Reaktionstemperatur oder der Tensidkonzentration erfolgen die Versuche bei unterschiedlichen Phasenzuständen. Da die Reaktion an der Phasengrenzfläche stattfindet, ist der Temperaturunterschied zur Phaseninversionstemperatur eine entscheidende Größe. Eine Betrachtung des Einflusses der Temperatur, der Tensidkonzentration oder des Wasser/Öl-Verhältnisses kann daher nicht unabhängig voneinander und nicht unabhängig vom Phasenzustand durchgeführt werden.

Im Unterschied zu MIYAGAWA (2002) und HAUMANN (2001) zeigt sich ein Zusammenhang zwischen dem Phasenverhalten des Gemisches und der Reaktionsgeschwindigkeit. Obwohl im ersten Fall die gleichen Ausgangsmaterialien verwendet wurden wie in dieser Arbeit, gibt es doch Abweichungen in der Materialhandhabung und Versuchsvorbereitung. In Kapitel 4.5 wurde gezeigt, welchen Einfluss die Lagerungsart des Katalysators oder das Alter des Octens auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Sowohl bei HAUMANN (2001) und ÜNVEREN (2004) als auch bei MIYAGAWA (2002) wurde das Octen vor dem Einsatz nicht frisch destilliert. Darüber hinaus wird die Katalysatorlösung bei Miyagawa (2002) aus reinem TPPTS hergestellt und unter normaler Stickstoffatmosphäre gelagert, während in der vorliegenden Arbeit die Katalysatorlösung aus einer 25-prozentigen wässrigen Lösung hergestellt und anschließend unter erhöhten Stickstoffdruck (5 bar) gelagert wurde.

Als Folge der unterschiedlichen Versuchsvorbereitungen liegen andere Konzentrationen an aktivem Liganden vor, welches einen direkten Einfluss auf die Katalysatorverteilung zwischen den Phasen hat (siehe Kapitel 4.5). Insofern sind die Versuche nur bedingt zu vergleichen, da der Reaktionsort der Hauptreaktion unterschiedlich ist.

6.4.1 Variation der Tensidkonzentration und der Temperatur

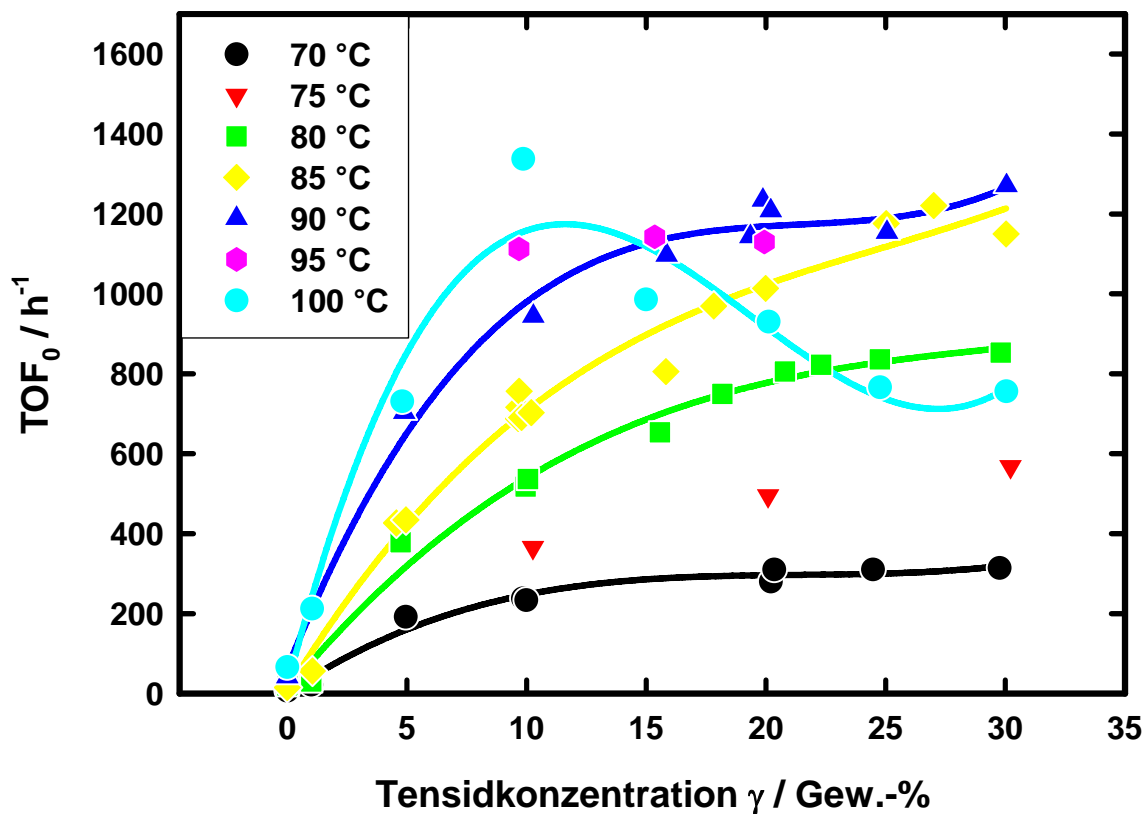
Die Darstellung des Phasenfisches erfolgt üblicherweise im γ/T -Diagramm. Daher ist es sinnvoll, diese beiden Reaktionsparameter gemeinsam zu betrachten. Der Phasenfisch von Lutensol® ON 70 bei $\alpha = 0,6$ liegt vollständig unter 100 °C und hat bei der günstigen Reaktionstemperatur von 85 °C ein Dreiphasengebiet. Daher wurden diese Bedingungen als Modellsystem zur Untersuchung des Zusammenhangs des Phasenfisches mit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gewählt. In Abb. 6.9 sind die hierzu durchgeführten Versuche eingetragen. Die genauen Versuchsparameter sind im Anhang wiedergegeben (Tabelle 9.6).



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

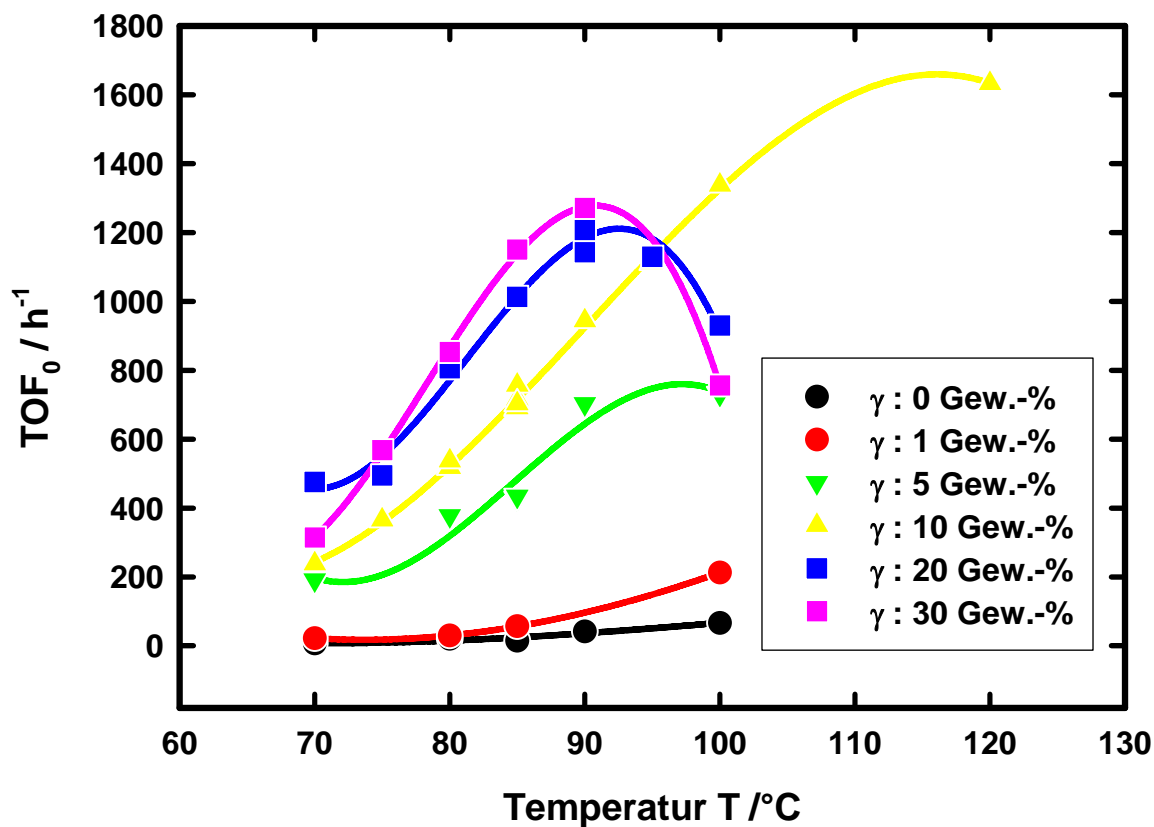
Abb. 6.9: Versuchsreihe Oc70G im Vergleich mit dem zugehörigen Phasenfisch

Mit der Tensidkonzentration steigt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit stetig, da die Zahl der Mizellen größer wird. Die Reaktionsbeschleunigung, die über die Vergrößerung der Grenzfläche bewirkt wird, ist sehr stark. So ist beispielsweise bei 85 °C und einer Zugabe von 30 Gew.-% Lutensol® ON 70 eine Erhöhung der Geschwindigkeit gegenüber einer tensidfreien Reaktionsführung um den Faktor 80 möglich (Abb. 6.10). Liegen die Reaktionsparameter allerdings weit über der Phaseninversionslinie, wie bei $\gamma = 0,3$ und hohen Temperaturen, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur wieder ab (Abb. 6.11).



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.10: Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration

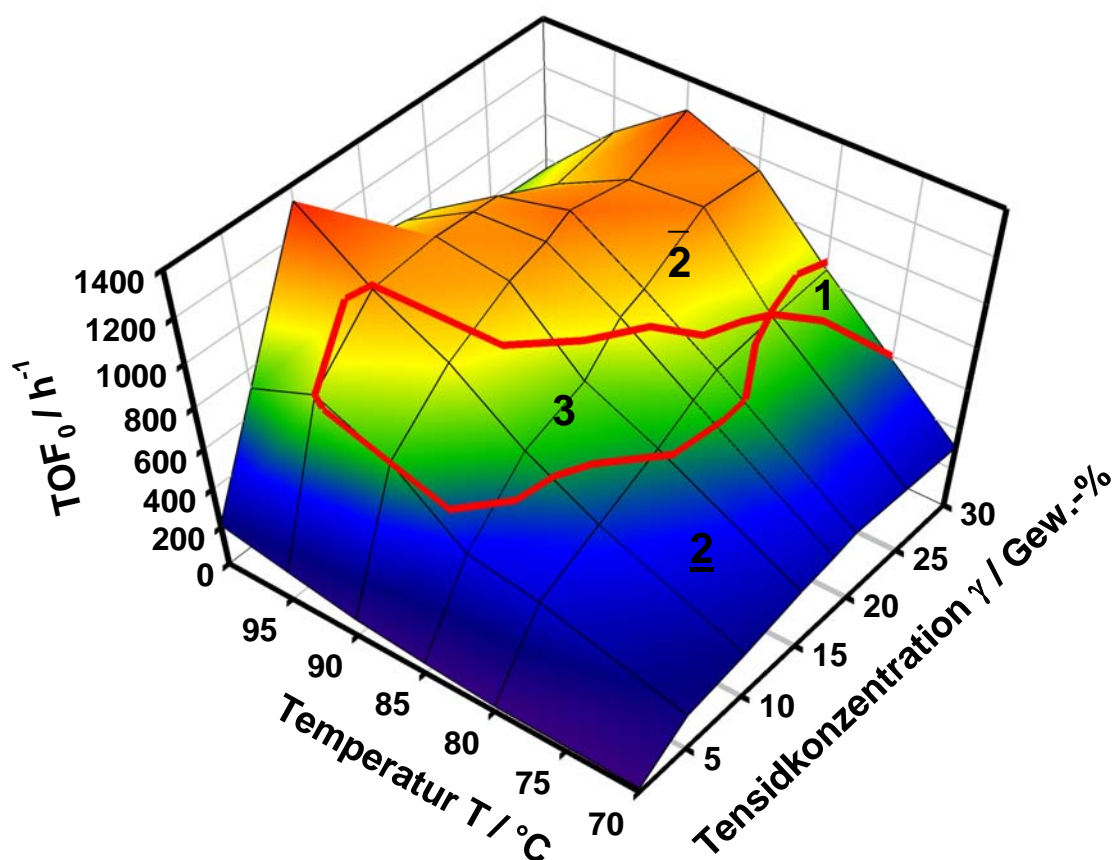


Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.11: Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur

Bis 90 °C zeigen alle Tensidkonzentrationen ein Arrheniusverhalten für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung. Danach kommt es zu einer Verringerung der Geschwindigkeit, da einerseits bei steigender Temperatur die unerwünschte Doppelbindungsisomerisierung einen stärkeren Einfluss hat und andererseits die größte Grenzfläche im Zentrum des Phasenfisches überschritten ist. Die Wirkung der Grenzflächen-spannung ist besonders gut am Beispiel von $\gamma = 10$ Gew.-% abzulesen. Hier hat die Phasen-inversionstemperatur mit 90,5 °C den höchsten Wert. Die Steigerung der Reaktions-geschwindigkeit erfolgt deshalb bis zu höheren Temperaturen als bei anderen Tensid-konzentrationen (Abb. 6.11).

Die Zusammenfassung der Abb. 6.10 und Abb. 6.11 in ein dreidimensionales Diagramm ergibt eine übersichtliche Darstellung zum Vergleich mit dem Phasenfisch. Die nicht experimentell bestimmten Daten sind zum Zwecke der Darstellung aus den umgebenden Werten interpoliert worden (Abb. 6.12). Die Gegenüberstellung der Anfangsreaktions-geschwindigkeiten mit dem Phasenfisch zeigt, dass die Maxima der Geschwindigkeiten das Phasenverhalten abbilden, aufgrund der Überlagerung mit dem exponentiellen Arrheniusverhalten allerdings zu höheren Temperaturen verschoben.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

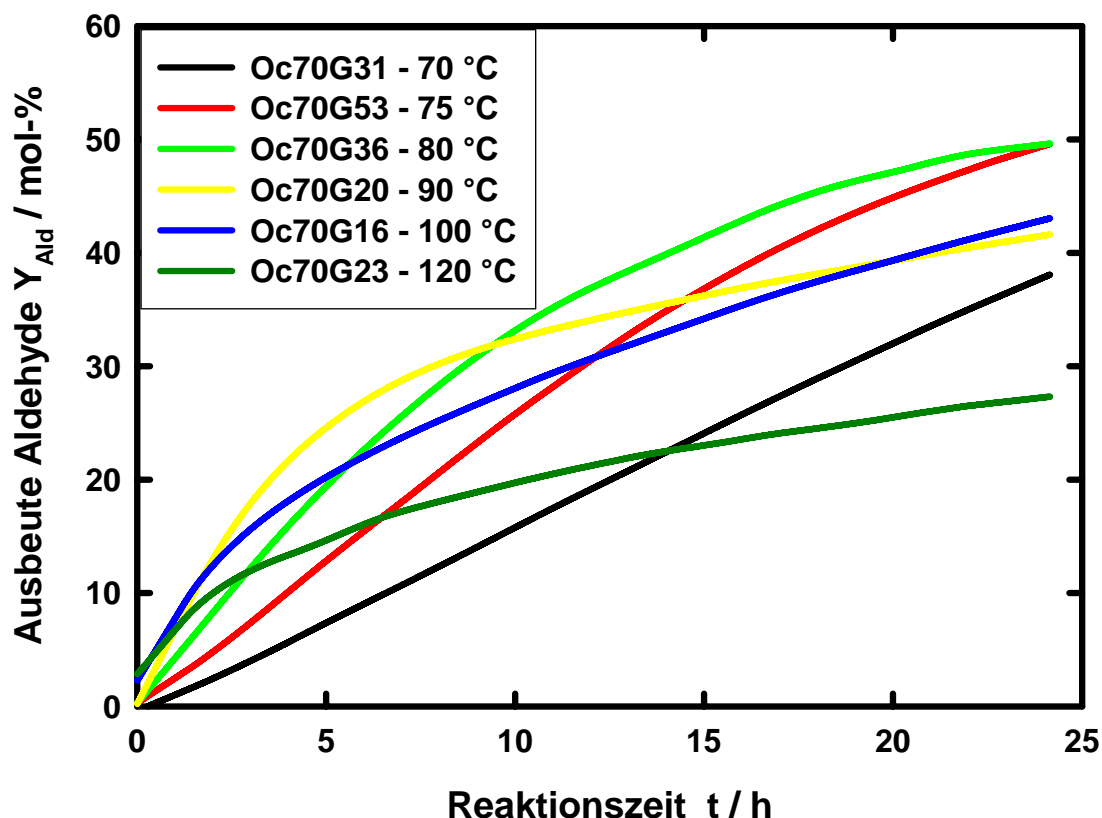
Abb. 6.12: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zum Phasenfisch

Somit gibt es zwei Einflüsse, die für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sind.

- Die Temperatur steuert die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung und der unerwünschten Isomerisierung.
- Die Größe der Wasser-Öl-Phasengrenze bestimmt den Kontakt zwischen dem Katalysator und dem Olefin. Sie wird von der Grenzflächenspannung und der Menge des eingesetzten Tensids vorgegeben.

In Kapitel 6.4.4 wird, basierend auf diesen Parametern, ein Modell zur Berechnung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit vorgestellt.

Betrachtet man nicht nur die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sondern auch den späteren Verlauf der Reaktionen, so zeigen höhere Temperaturen deutlich schlechtere Eigenschaften. Die anfänglich hohe Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich sehr schnell durch Katalysatordeaktivierung und durch höhere Isomerisierungsraten zu den internen Olefinen (Abb. 6.13).



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.13: Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsverlauf

Die starke Zunahme der Isomerisierung kann auch durch gaschromatographische Untersuchungen des Produktgemisches nachgewiesen werden. Genaue Angaben zur Produktverteilung erfolgen in Kapitel 6.6. Bei 70 und 75 °C ist die maximale Reaktions-

geschwindigkeit zu Beginn des Versuches nicht erreicht, da sich die aktive Katalysatorspezies erst während der Reaktion bildet.

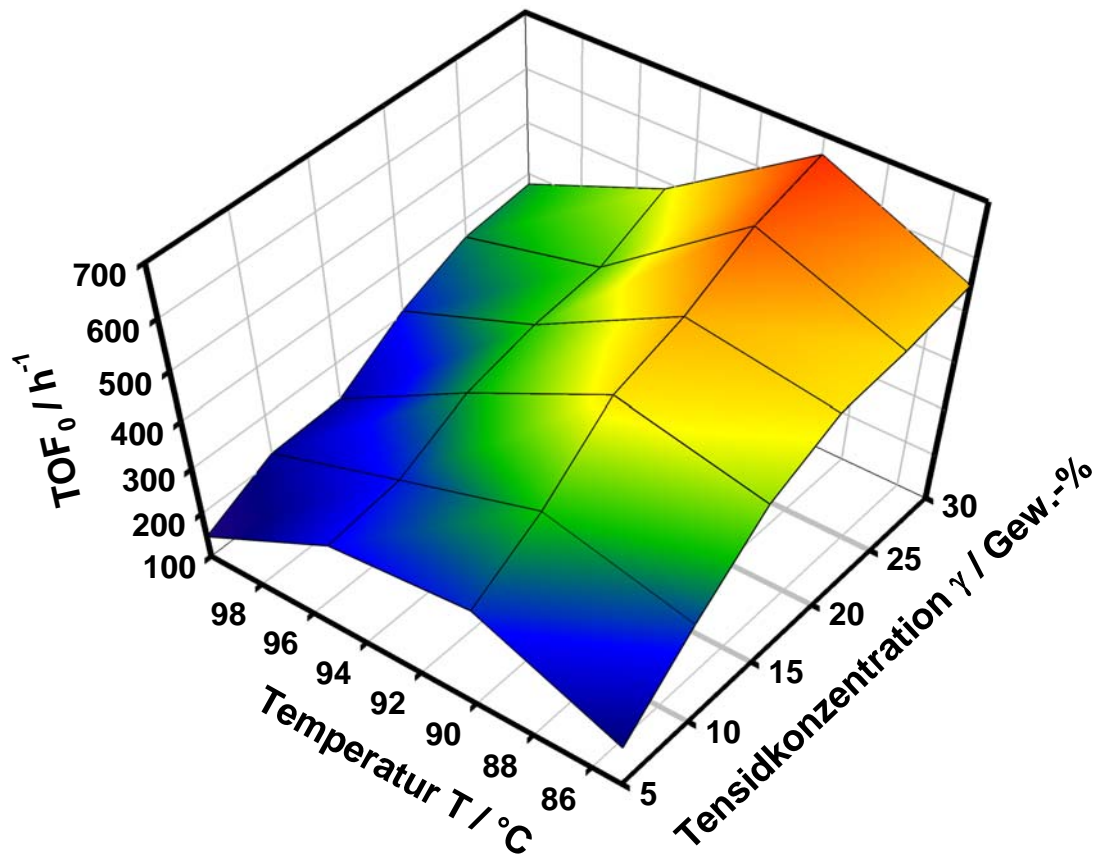
6.4.2 Einfluss des Öl/Wasser-Verhältnisses

Das Öl/Wasser-Verhältnis bestimmt die Lage und Neigung des Phasenfisches, wie es in Abb. 5.1 zu sehen ist. Die Hinweise auf die Datenbasis der Abbildungen sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Aufgrund einer geringeren Versuchsdichte ist die Rasterung der Darstellungen nicht so hoch wie in Abb. 6.12.

Tabelle 6.3: Verweist auf die Datenbasis der Versuchsreihen

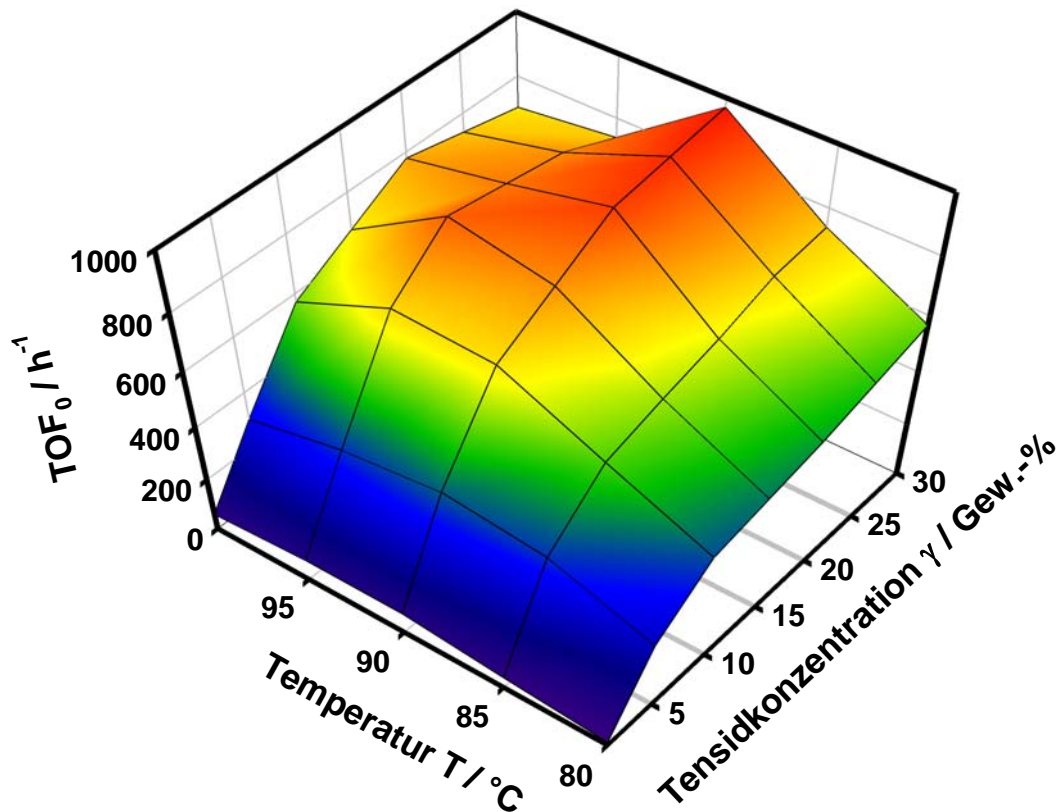
Versuchsreihe	α / Gew.-%	Abbildung	Tabelle im Anhang	Inversions- temperatur /°C
Oc70g20a	20	Abb. 6.14	Tabelle 9.7	66
Oc70g40a	40	Abb. 6.15	Tabelle 9.8	72
Oc70g	60	Abb. 6.12	Tabelle 9.6	80
Oc70g80a	80	Abb. 6.16	Tabelle 9.9	86
Oc70a	30/50/70	Abb. 6.18/Abb. 6.19	Tabelle 9.10	-

Analog zu den Versuchen bei $\alpha = 60$ Gew.-% steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit erhöhter Tensidkonzentration und Temperatur bis zu einem Maximum. Wird die Temperatur weiter erhöht, resultieren geringere Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Lage dieses Maximums folgt der Temperatur der Phaseninversionslinie. Ist die Inversionstemperatur niedrig, sind die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen zu finden. In Abb. 6.14 und Abb. 6.15 liegen die Phasenfische unterhalb des Temperaturbereiches, wo Versuche durchgeführt wurden. Daher sind diese nicht mit Abgebildet.



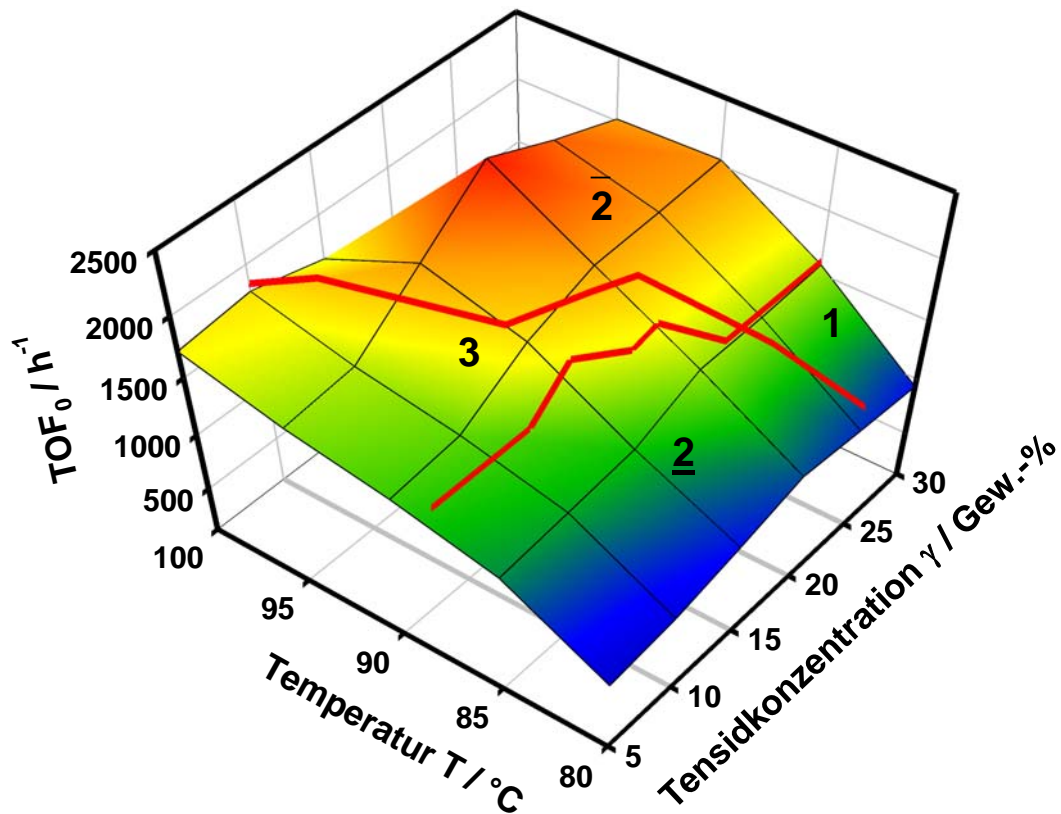
Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,2; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.14: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei $\alpha = 0,2$



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,4; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

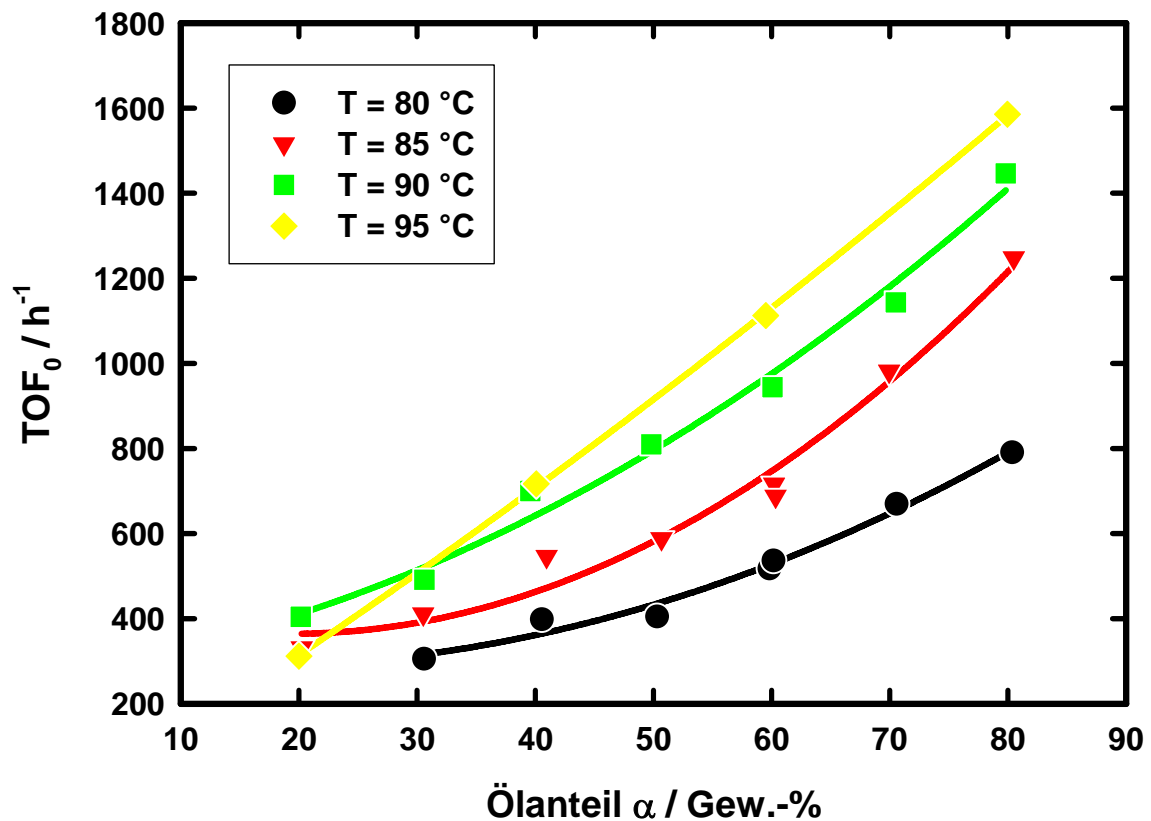
Abb. 6.15: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei $\alpha = 0,4$



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,8; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.16: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei $\alpha = 0,8$

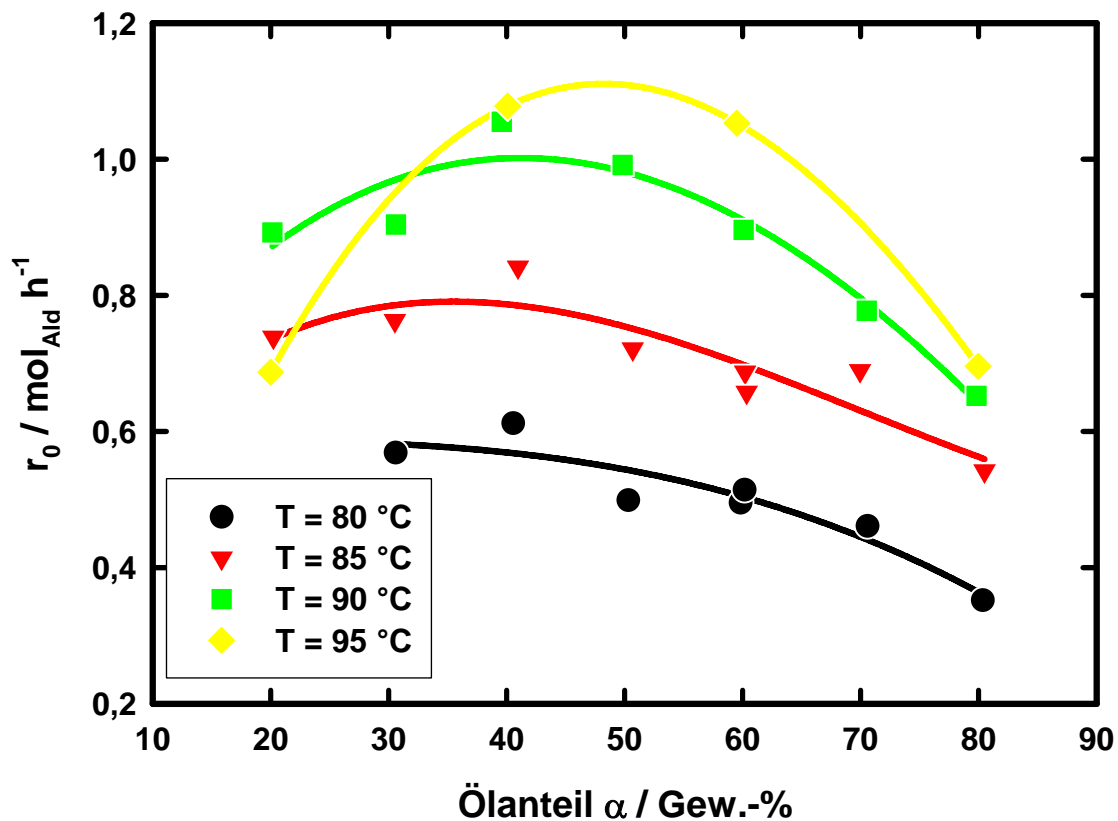
Ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Turn-Over-Frequency dargestellt, steigt sie mit erhöhtem Massenanteil des Öls stark an, da das Verhältnis von Olefin zum Rhodium zunimmt. Die Effektivität des Katalysators sinkt mit steigender Menge des Katalysators im Reaktor. In Abb. 6.17 wird der Einfluss von α auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei $\gamma = 0,1$ dargestellt.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; γ : 0,1; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.17: Einfluss des Ölanteils auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

Eine bessere Darstellung liefert die Verwendung der Bildungsgeschwindigkeit des Aldehyds r_0 in mol/h. Sie beschreibt die Effektivität des Systems und nicht die des Katalysators. Es zeigt sich, dass unter den gewählten Bedingungen ein Öl/Wasser-Verhältnis von 0,4 bis 0,5 die größte Geschwindigkeit der Aldehydbildung hat (Abb. 6.18). Bei niedrigerem α ist die vorhandene Menge an Olefin zu gering, um viel Aldehyd zu erhalten. Ist der Ölanteil zu hoch, wird zu wenig Grenzfläche zur Katalysatorphase zur Verfügung gestellt.

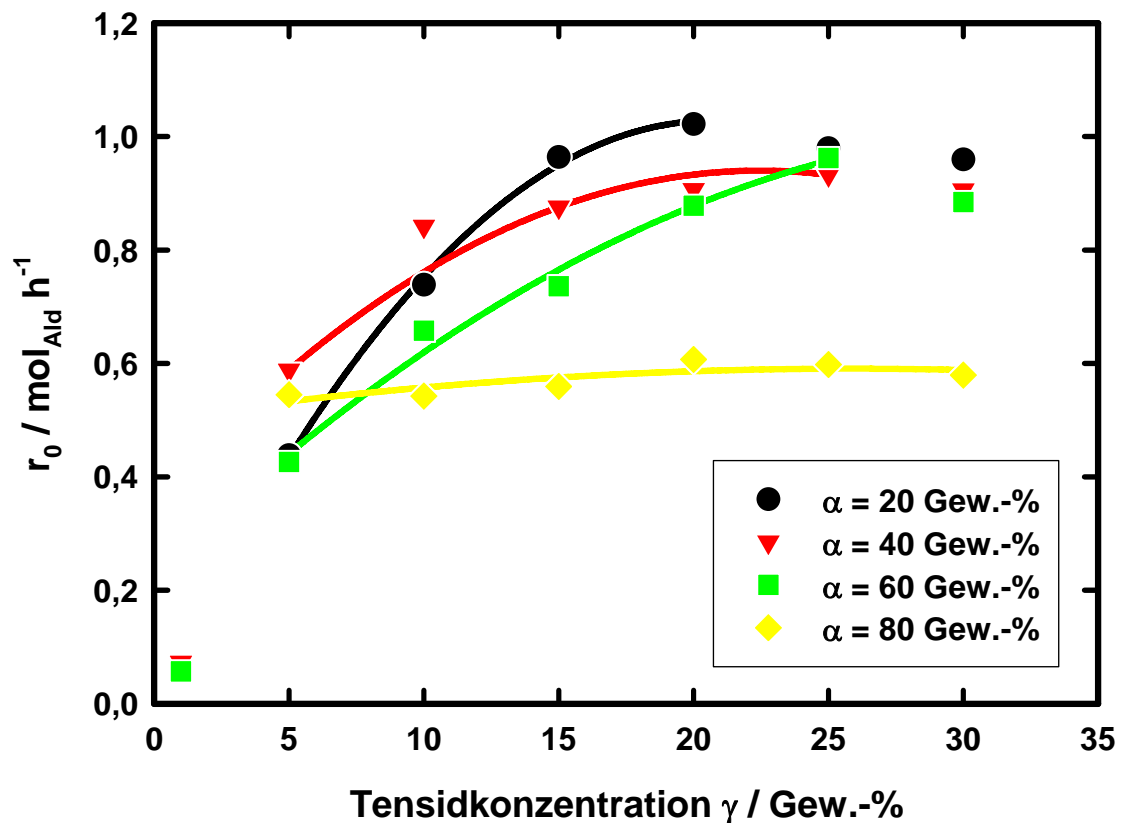


Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; γ : 0,1; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.18: Einfluss von α auf die Aldehydbildungsgeschwindigkeit r_0

Bei den meisten Ölanteilen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Bei der gewählten Tensidkonzentration von 10 Gew.-% ist die Geschwindigkeitserhöhung bis 95 °C durch steigende Temperatur größer als die Verringerung der Geschwindigkeit durch die Verkleinerung der Grenzfläche. Nur bei $\alpha = 0,2$ liegt die Inversionstemperatur mit 70,5 °C so niedrig, dass die höchste Reaktionsgeschwindigkeit bei 90 °C auftritt.

Der Einfluss der Tensidkonzentration bei unterschiedlichem α auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 85 °C wird in Abb. 6.19 verdeutlicht. Bei den dargestellten Versuchen besteht aufgrund des geeigneten Phasenfisches der technischen Tenside ein unterschiedlicher Abstand zur Inversionstemperatur, der Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

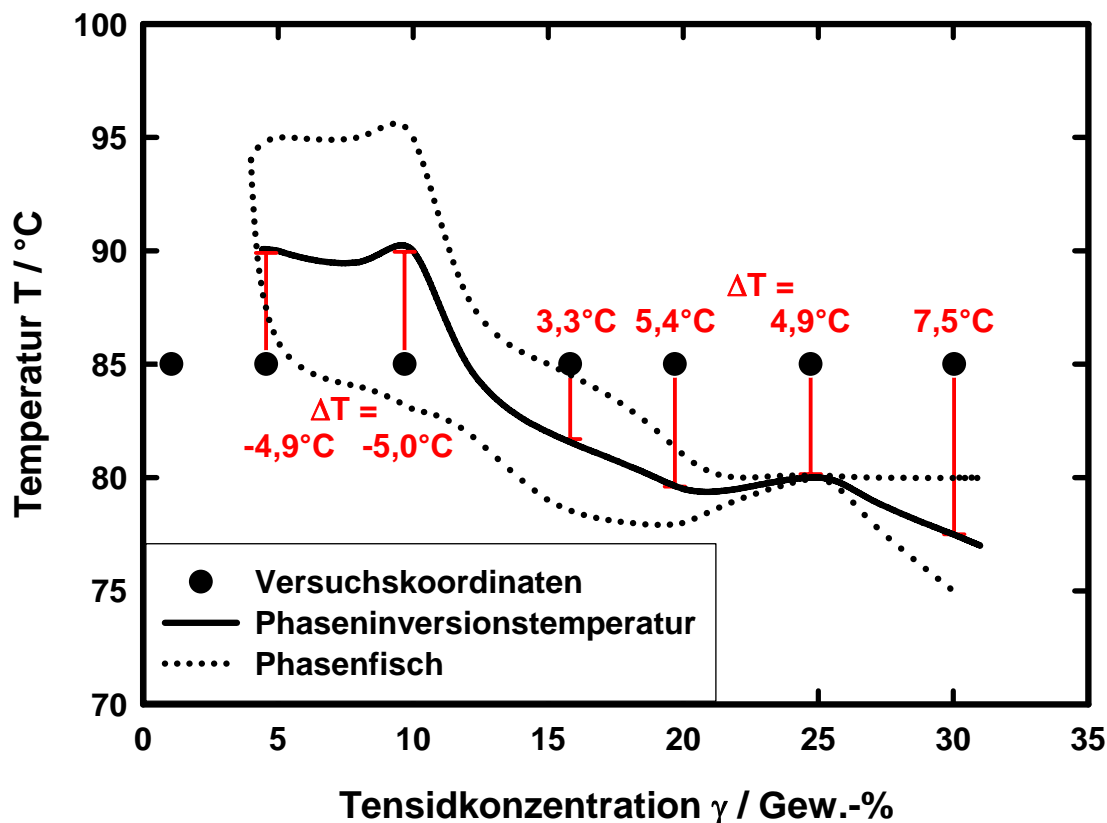


Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; T: 85 °C; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.19: Einfluss von γ auf r_0 bei verschiedenen Ölteilen

In Abb. 6.20 sind die Abstände der Versuchstemperatur zu der Phaseninversionstemperatur bei $\alpha = 0,6$ dargestellt. Die zugehörigen Phasenfische der anderen Versuchsreihen sind in Abb. 5.1 zu finden.

Die Geschwindigkeiten bei höheren Tensidkonzentrationen werden tendenziell stärker erniedrigt, da hier die Versuchsparameter am weitesten oberhalb der Inversionstemperatur liegen. In den Versuchsreihen mit $\alpha = 0,4$ und $0,6$ wird die Inversionstemperatur zwischen $\gamma = 0,1$ und $0,15$ überschritten. Bei $\alpha = 0,4$ liegt die Reaktionstemperatur des Versuchs mit $\gamma = 0,05$ deutlich unterhalb der Inversionslinie, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls verlangsamt ist. Wenn die Tensidkonzentration zu gering für die Bildung einer Mikroemulsion ist ($\gamma = 1$ Gew.-%), sind die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr klein.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 70;

Abb. 6.20: Abstand der Versuchstemperatur von der Phaseninversionstemperatur

Betrachtet man nur die Ergebnisse mit ähnlichem Abstand zur Inversionslinie, wird die starke Bedeutung von α auf die Wirkung der Tensidkonzentration deutlich. Bei niedrigem Ölanteil steigt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich mit der Erhöhung von γ an, während der Zusammenhang bei hohem Ölanteil nahezu konstant ist. Die Fähigkeit des Tensides, bei Erhöhung der Konzentration eine größere Grenzfläche zu schaffen, ist bei hohem Ölanteil demnach geringer. Ein bedeutender Teil des Tensids löst sich homogen, nicht mizellenbildend, in der organischen Phase. Wird die Menge der organischen Phase vergrößert, löst sich anteilig mehr Tensid in ihr, so dass die Wirkung der Tensidkonzentration auf die Grenzfläche geringer ausfällt. Dasselbe Verhalten lässt sich auch bei anderen Temperaturen beobachten.

Im Vergleich zu Reaktionen ohne Tensid ist durch den Einsatz von Lutensol® ON 70 eine starke Reaktionsbeschleunigung möglich. Je nach Temperatur sind Steigerungen um den Faktor 12 bis 80 möglich. In Tabelle 6.4 sind die maximalen Beschleunigungen der Hydroformylierung angegeben, die bei $\alpha = 0,6$ auftreten. Bedingt durch die Lage des

Phasenfisches sind die höchsten Beschleunigungen bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen zu erreichen.

Tabelle 6.4: Maximale Reaktionsbeschleunigung durch Tensidzugabe

<i>T</i> / °C	γ / Gew.-%	<i>TOF</i> ₀ ohne Tensid / h ⁻¹	<i>TOF</i> ₀ mit Tensid / h ⁻¹	Beschleunigungsfaktor
80	30	10,5	852	81,1
85	27	15,0	1221	81,4
90	30	45,1	1270	28,2
100	10	106,7	1337	12,5

Zusätzlich muss aufgrund der gemessenen Selektivitäten (Kapitel 6.6.2) und Aktivitätseinflüsse (Kapitel 6.5) davon ausgegangen werden, dass die tensidfreie Hydroformylierung zum großen Teil im Kern der organischen Phase abläuft. Erhöht man die TPPTS-Konzentration auf ein Maß, bei dem kein Rhodium in die organische Phase ausblutet und akzeptable Selektivitäten erreicht werden, wird die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich geringer sein und die Beschleunigung entsprechend höher.

Die ermittelten Katalysatoraktivitäten sind im Vergleich zu industriell durchgeführten Hydroformylierungen (Tabelle 6.5) durchaus konkurrenzfähig. Allerdings werden dort üblicherweise höhere Katalysatorkonzentrationen eingesetzt.

Tabelle 6.5: Turn over frequencies industrieller Prozesse (HAUMANN 2001)

Verfahren	Olefin	Katalysator	Temperatur / °C	Druck / bar	<i>TOF</i> / h ⁻¹
UCC	Propen	Rh-TPP	90	18	700
RCH/RP	Propen	Rh-TPPTS	120	50	700
BASF	Octen	Co-Carbonyl	140	280	130
Shell	C ₇ – C ₁₃	Co-TPP	170	60	50

6.4.3 Einfluss der hydrophilen Kette des Tensids

Die Veränderung der hydrophilen Kette des nichtionischen Tensids bewirkt eine Verschiebung des Phasenfisches (Abb. 5.7). Darüber hinaus besitzen die Tenside unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften in der wässrigen und organischen Phase, abzulesen am *cmc*-Wert. Bei der Erhöhung des Ethoxyierungsgrades von 7 auf 8 gibt es einen deutlichen Sprung der *cmc* (Tabelle 6.6), was auf einen Übergang von einem hydrophoben zu einem hydrophilen Tensid hindeutet.

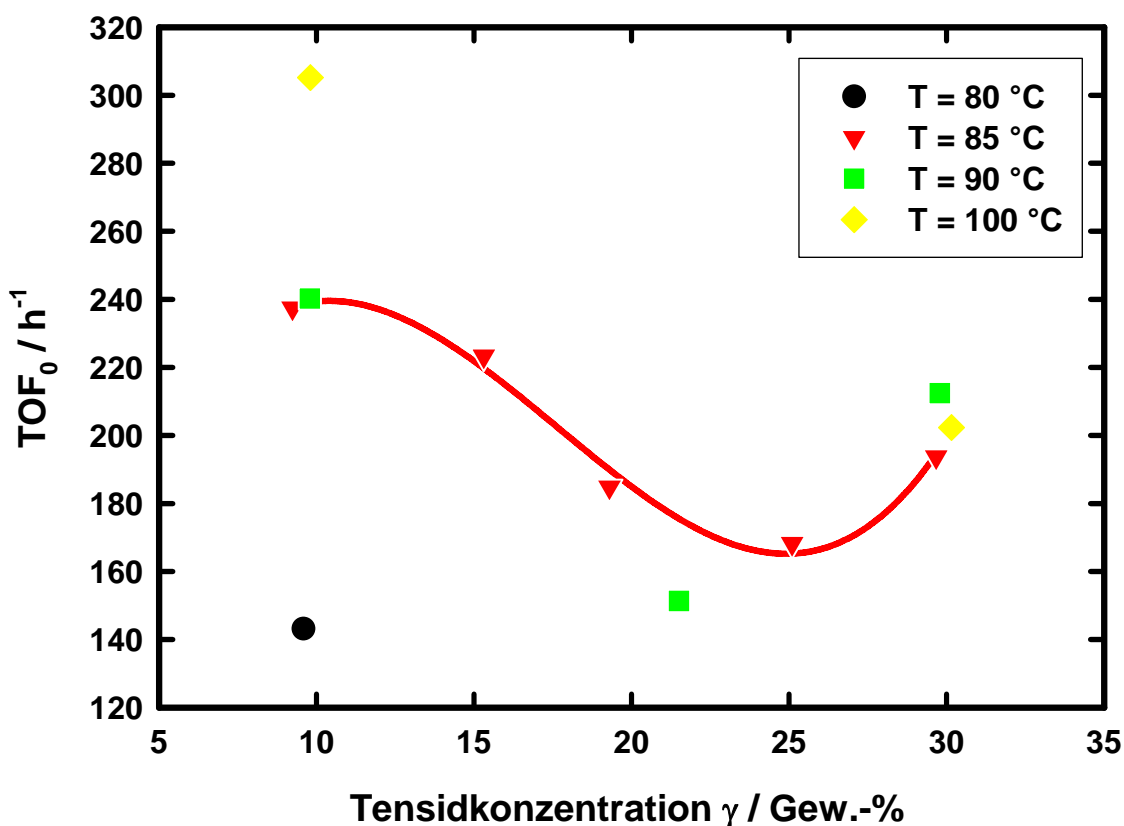
In Tabelle 6.6 sind neben den Eigenschaften der verwendeten Tenside noch die Namen der Versuchsreihen und die Tabellenummer aus dem Anhang angegeben, wo die genauen Versuchsparameter und Ergebnisse nachgeschlagen werden können. Die Versuche mit Lutensol® ON 70 wurden schon in Kapitel 6.4.1 ausführlich dargestellt.

Tabelle 6.6: Eigenschaften der Tenside

Tensidname	Ethoxylierungsgrad ¹ j	cmc ² / kg*m ⁻³	Versuchsreihe	Tabelle im Anhang
Lutensol® ON 50	5	0,32	Oc50g	Tabelle 9.11
Lutensol® ON 70	7	0,6	Oc70g	Tabelle 9.6
Lutensol® ON 80	8	95	Oc80g	Tabelle 9.12
Lutensol® ON 110	11	65	Oc110g	Tabelle 9.13

1: Mittelwert; 2: bei 25 °C in Wasser

Bei Verwendung von Lutensol® ON 50 für die Hydroformylierung von 1-Octen ergeben sich nur sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeiten (Abb. 6.21). Begründet ist dies in der geringen Hydrophilie des Tensids und dem weiten Temperaturabstand zur Inversionslinie.

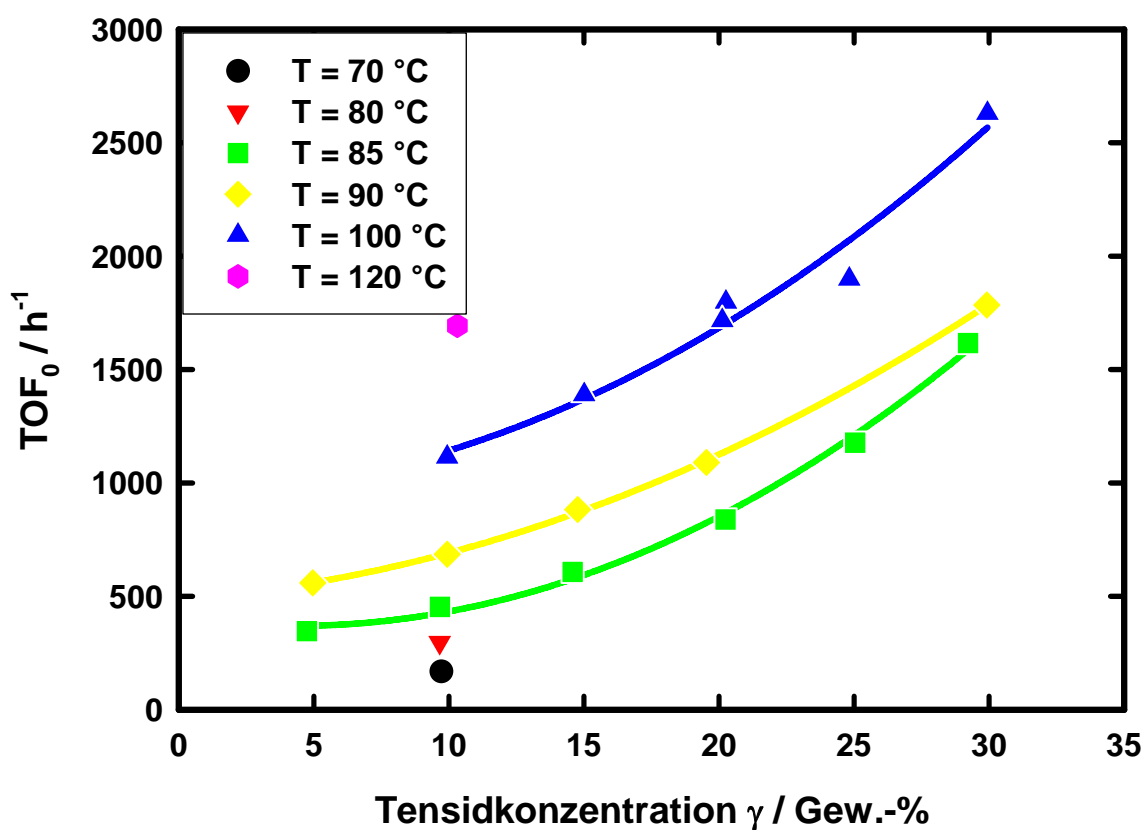


Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α: 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 50;

Abb. 6.21: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei Verwendung von Lutensol® ON 50

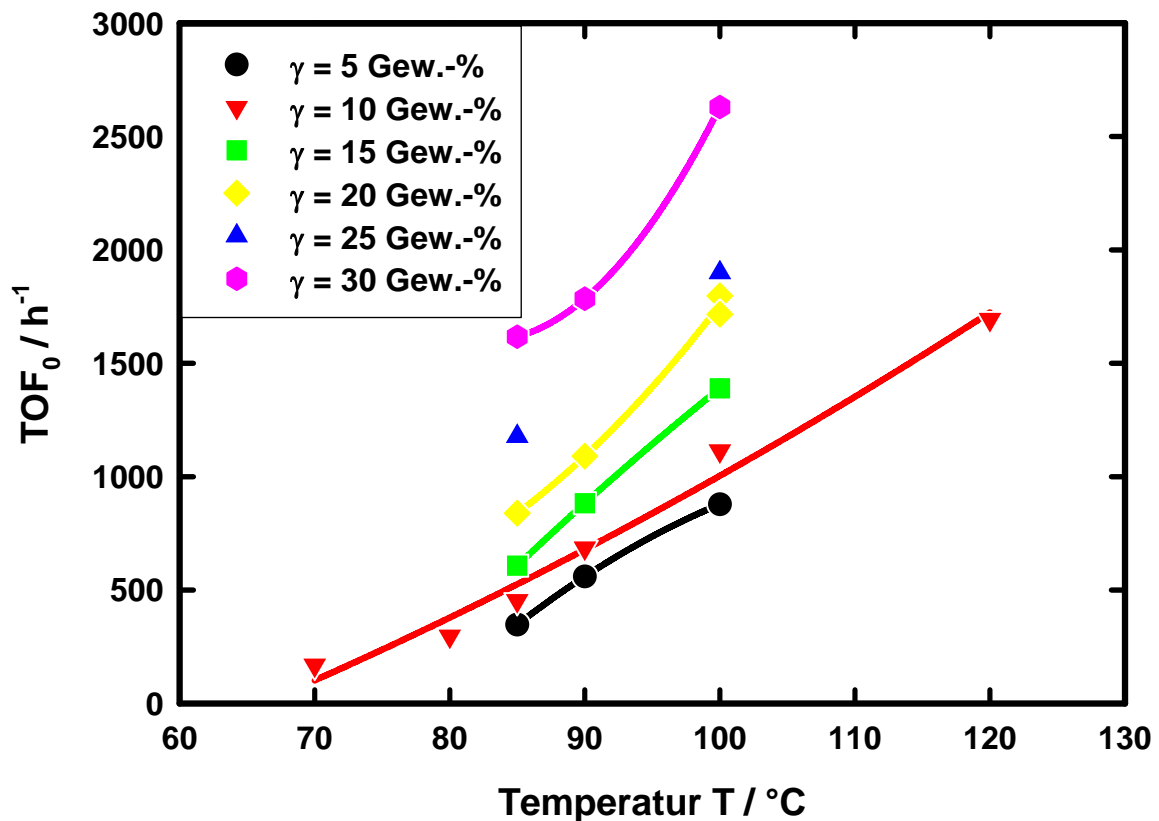
Der Verlauf über die Tensidkonzentration bildet ungefähr die Inversionslinie des Phasenfisches nach.

Lutensol[®] ON 80 (Abb. 6.22) zeigt eine deutlich höhere Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Lutensol[®] ON 50 (Abb. 6.21). Im Unterschied zu den Reaktionen unter Verwendung von Lutensol[®] ON 50 und Lutensol[®] ON 70 (Abb. 6.10) ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten über der Tensidkonzentration nicht unterproportional sondern überproportional. Dies ergibt sich aus der größeren Nähe zur Inversionstemperatur und der geringeren homogenen Löslichkeit des Tensids in der organischen Phase. Es steht somit mehr Tensid grenzflächenbildend zur Verfügung. Aus denselben Gründen ist bei der Auftragung über die Temperatur bei der Verwendung von Lutensol[®] ON 80 im untersuchten Temperaturbereich keine Degression der Geschwindigkeit zu erkennen (Abb. 6.23).



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α: 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol[®] ON 80;

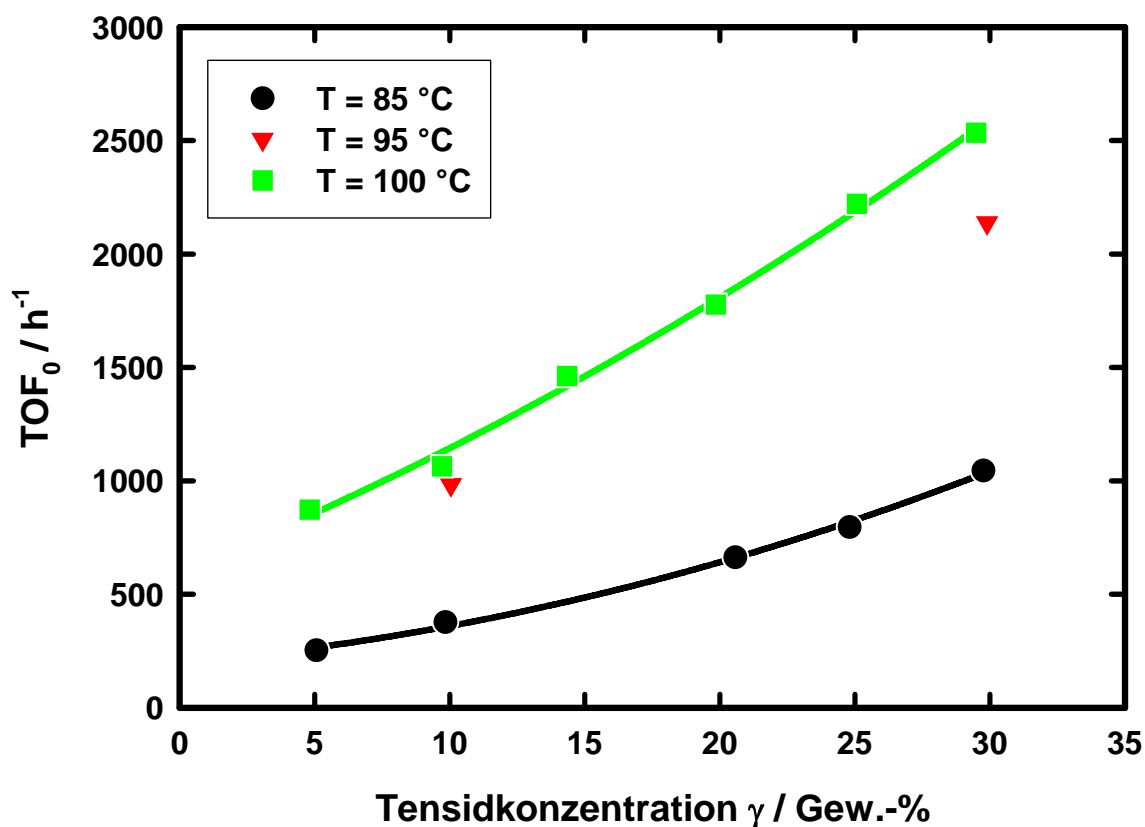
Abb. 6.22: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten mit Lutensol[®] ON 80



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 80;

Abb. 6.23: Temperatureinfluss auf die Anfangsreaktionsgesch. mit Lutensol® ON 80

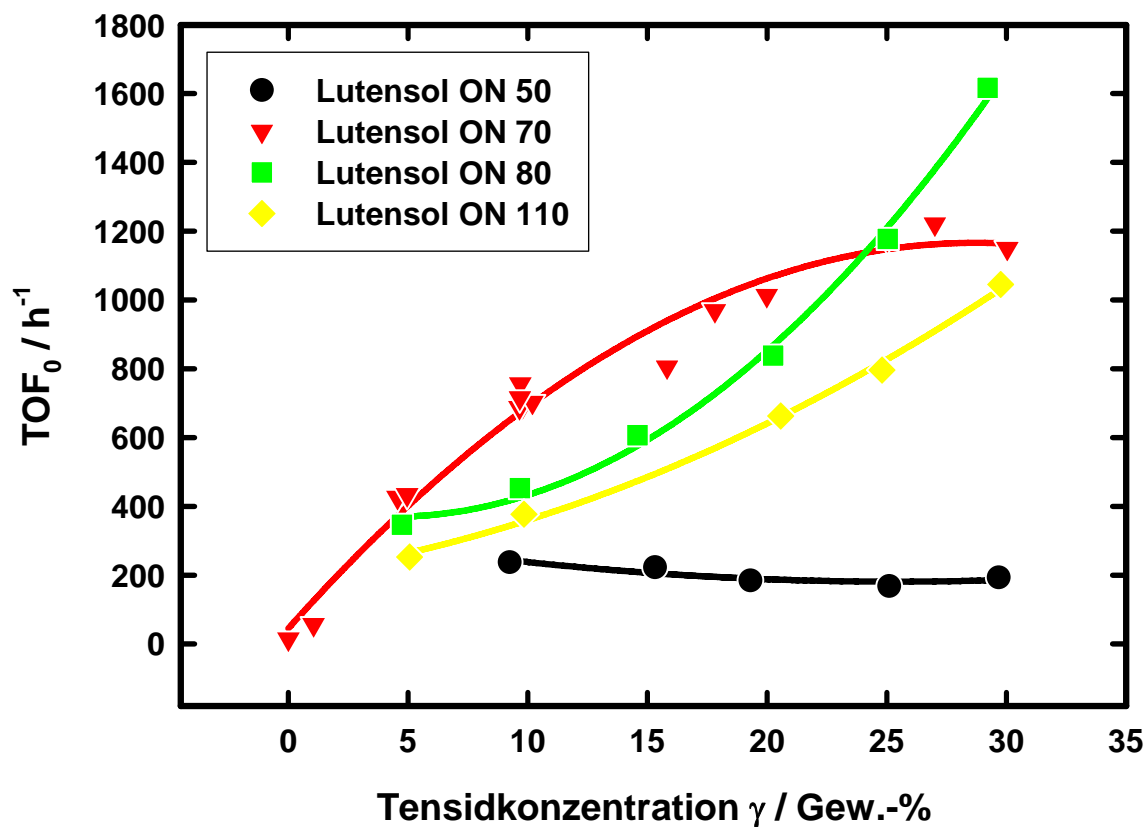
Das noch hydrophilere Tensid Lutensol® ON 110 führt zu etwas geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten als Lutensol® ON 80 (Abb. 6.24). Durch die deutlich erhöhte Molmasse liegen bei vergleichbarem Massenanteil weniger Moleküle vor, so dass die resultierende Grenzfläche geringer ist.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; 1-Octen; Lutensol® ON 110;

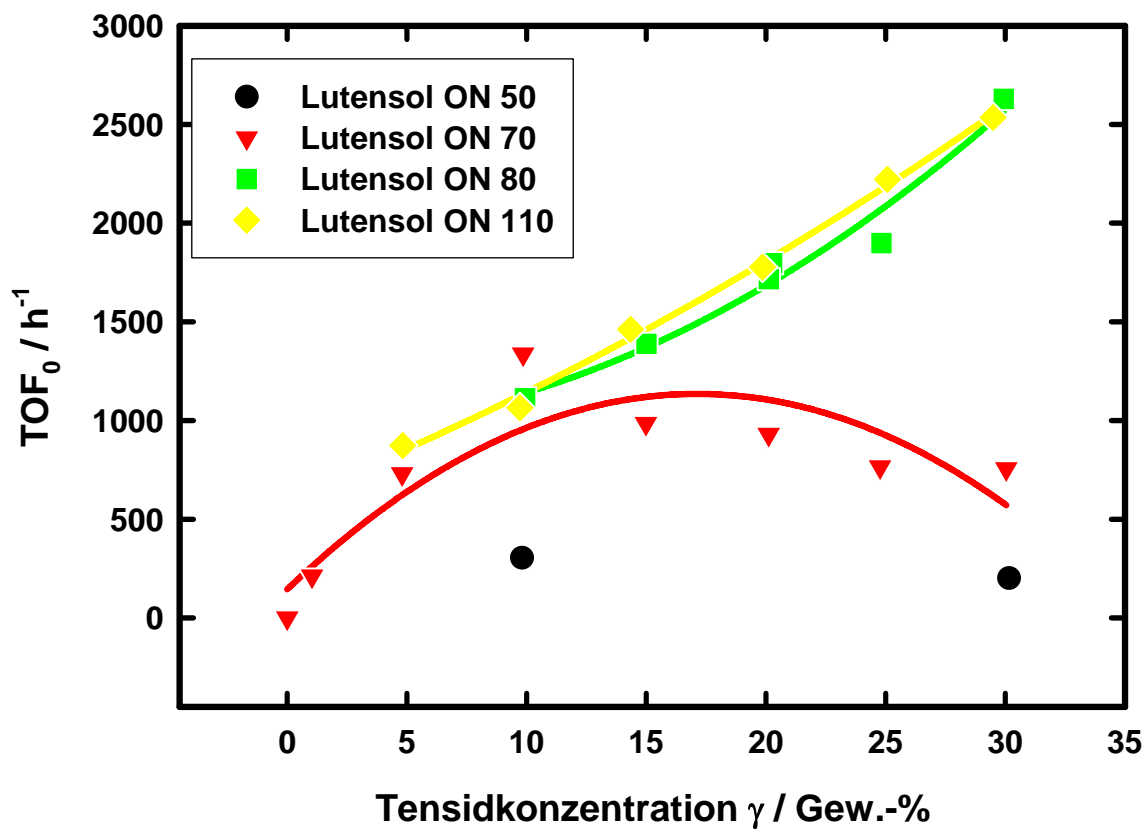
Abb. 6.24: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei Verwendung von Lut.® ON 110

Ein Vergleich bei 85 °C (Abb. 6.25) und 100 °C (Abb. 6.26) macht die unterschiedliche Wirkung der Tenside deutlich. Im Bereich mittlerer Tensidkonzentrationen werden mit Lutensol® ON 70 die besten Resultate erzielt. Bei hohen Tensidkonzentrationen erreichen die hydrophileren Tenside bessere Ergebnisse, da bei ihnen kein Einbruch der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; T: 85 °C; Olefin: 1-Octen;

Abb. 6.25: Vergleich der Tenside bei $T = 85$ °C



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen;

Abb. 6.26: Vergleich der Tenside bei $T = 100$ °C

6.4.4 Modellierung

In den vorangegangenen Kapiteln sind die Einflüsse der Temperatur, des Ölanteils und der Tensidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben worden. In diesem Kapitel soll ein quantitativer Zusammenhang gefunden werden, mit dem sich aus diesen Parametern die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen lässt.

Bei den gegebenen Temperaturen, Kohlenmonoxidpartialdrücken und Ligandkonzentrationen kann davon ausgegangen werden, dass während der Reaktion Katalysator nicht nur in der wässrigen Phase sondern auch in der organischen Phase vorliegt. Nach Hinwegnahme des Kohlenmonoxids verschiebt sich das Gleichgewicht wieder auf die Seite des phosphinmodifizierten Katalysators, so dass sich das Rhodium in der organischen Phase durch atomabsorptionsspektroskopische Messungen nicht mehr nachweisen lässt (Tabelle 6.10). Die Selektivitätsuntersuchungen in Kapitel 6.6 deuten jedoch auf die Anwesenheit von Rhodium in der organischen Phase hin. Somit findet die Reaktion einerseits an der flüssig-flüssig-Grenzfläche mit einem Phosphinkatalysator statt, andererseits auch im Kern der organischen Phase. Hier ist der Katalysator nicht mehr phosphinmodifiziert und daher deutlich unselektiver.

$$n(Rh)_{\text{eingesetzt}} = n(Rh)_{H_2O} + n(Rh)_{\text{org.Phase}} \quad (22).$$

Oder mit:

$$n(Rh)_{H_2O} \sim r_{\text{Grenzfläche}}, \quad n(Rh)_{\text{org.Phase}} \sim r_{\text{org.Phase}} \quad (23), (24),$$

ergibt sich:

$$r = r_{\text{Grenzfläche}} + r_{\text{org.Phase}} \quad (25).$$

Zur Vereinfachung des Modells wird angenommen, dass die Reaktionen an der Grenzfläche reine Hydroformylierungen sind, während die Rhodiumcarbonyle in der organischen Phase nur Isomerisierungen zum 2-Octen durchführen. Die Einteilung der Grenzflächenreaktion als reine Hydroformylierung und der Reaktion in der organischen Phase als reine Isomerisierungsreaktion stellt sicherlich eine Vereinfachung der tatsächlichen Bedingungen dar, führt aber unter den gegebenen Bedingungen zu guten Ergebnissen.

$$r_{\text{Grenzfläche}} \approx r_{\text{Hydroformylierung}}, \quad r_{\text{org.Phase}} \approx r_{\text{Isomerisierung}} \quad (26), (27).$$

Aus (26), (27) und (28) folgt:

$$r = r_{\text{Hydroformylierung}} + r_{\text{Isomerisierung}} \quad (28).$$

Durch die Verfolgung der Druckabnahme kann nur die Hydroformylierung beobachtet werden, da nur sie, im Gegensatz zur Isomerisierung, Synthesegas verbraucht.

$$r_{\text{beobachtet}} = r_{\text{Hydroformylierung}} = r - r_{\text{Isomerisierung}} \quad (29).$$

Hierbei ist r als die Reaktionsgeschwindigkeit zu betrachten, bei der der gesamte Katalysator in der wässrigen Phase vorliegen würde und hydroformylierungsaktiv wäre. Da die Reaktion unter Transportlimitierung nur an der Grenzfläche stattfindet, ist die Menge des aktiven Katalysators eine Funktion der spezifischen Grenzfläche $A/V_{\text{wäss.}}$ der wässrigen Phase. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich zu:

$$r = A/V_{\text{wäss.}} c(Rh)_0 k \cdot e^{-E_a/RT} \quad (30).$$

Die Versuchsergebnisse zur Variation der Grenzfläche durch Veränderung der Tensidart oder -menge (Kapitel 6.4) bestätigen, dass die mizellare Katalyse unter den gegebenen Bedingungen vornehmlich an der Grenzschicht stattfindet.

Durch die Auswertung der Messergebnisse der Versuchsreihen Oc70g20a, Oc70g40a, Oc70g, Oc70g80a und Oc70a wurde ein empirischer Zusammenhang der Grenzfläche A mit dem Volumenbruch des Tensids ϕ_c , der mittleren Domänengröße ξ und der Grenzflächenspannung σ gefunden.

$$A \sim \frac{\phi_c \xi}{\sigma} \quad (31).$$

Die Abhängigkeit der mittleren Domänengröße von den Volumenbrüchen der Phasen ist in Gleichung (9) gezeigt. Allerdings gilt diese Annahme nur, wenn sich das gesamte Tensid an der Grenzfläche befindet. In Kapitel 6.4.2 wurde gezeigt, dass die Effektivität des Tensids von dem Volumen der organischen Phase abhängt, so dass statt dem Volumenbruch des Tensids ϕ_c einschränkend $(l_{70} \phi_c)^\alpha$ verwendet wird. l_{70} wird hierbei als eine tensidspezifische Konstante verstanden, die das Löseverhalten von Lutensol® ON 70 in der organischen Phase beschreibt. Gleichung (9) erhält nun folgende Form:

$$\xi = 6 \frac{v_c}{a_c} \frac{\phi (1-\phi)}{(l_{70} \phi_c)^\alpha} \quad (32).$$

Die Grenzflächenspannung kann aus den Phasenflächen nach Gleichung (20) aus Kapitel 3.4 bestimmt werden, wobei $(\kappa + \bar{\kappa})/\kappa$ und die maximale Breite des Phasenfisches $(T_O - T_U)$ in eine weitere tensidspezifische Konstante L_{70} zusammengefasst werden.

Die Isomerisierung findet nach Gleichung (28) in der organischen Phase statt und ist nicht von der Größe der Phasengrenzfläche, sondern von dem Volumen der organischen Phase abhängig:

$$r_{\text{Isomerisierung}} = c(Rh)_{\text{öl}} \phi k \cdot e^{-E_A^{\text{Isom.}} / RT} \quad (33).$$

Aus den Gleichungen (30) bis (33), (20) und (21) erhält man den Zusammenhang:

$$r_{\text{Hydroformylierung}} = \frac{\frac{c(Rh)_0}{V_{\text{wäss}}} \frac{\phi_c \phi (1-\phi)}{(l_{70} \phi_c)^\phi} k_1 e^{-E_A / RT}}{\frac{k_B \bar{T}}{\xi^2} \left\{ \frac{2\kappa + \bar{\kappa}}{\bar{\kappa}} \left[\frac{2(T - \bar{T})}{T_O - T_U} \right]^2 + 1 \right\}} - c(Rh)_{\text{öl}} \phi k_2 e^{-E_A^{\text{Isom.}} / RT} \quad (34).$$

Die Konzentration des Rhodiums in der organischen Phase sollte von der Reaktionstemperatur, der Rhodiumkonzentration in der wässrigen Phase, der Ligandkonzentration und vom Druck abhängig sein. Von diesen Parametern wurde bei den Versuchen, die für dieses Modell verwendet wurden, nur die Temperatur variiert. Wird der Wert der Katalysatorkonzentration in der organischen Phase als konstant angesehen, geht der Einfluss der Temperatur im geringen Maße mit in die Aktivierungsenergie ein.

In dieser Arbeit erfolgt die Darstellung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten als TOF_0 . Die Reaktionsgeschwindigkeit r muss daher auf die Katalysatormenge und das Volumen der reaktiven Phasen bezogen werden.

$$TOF_0 = \frac{r_0 (1-\phi_c)}{n_{\text{Kat.}}} \quad (35).$$

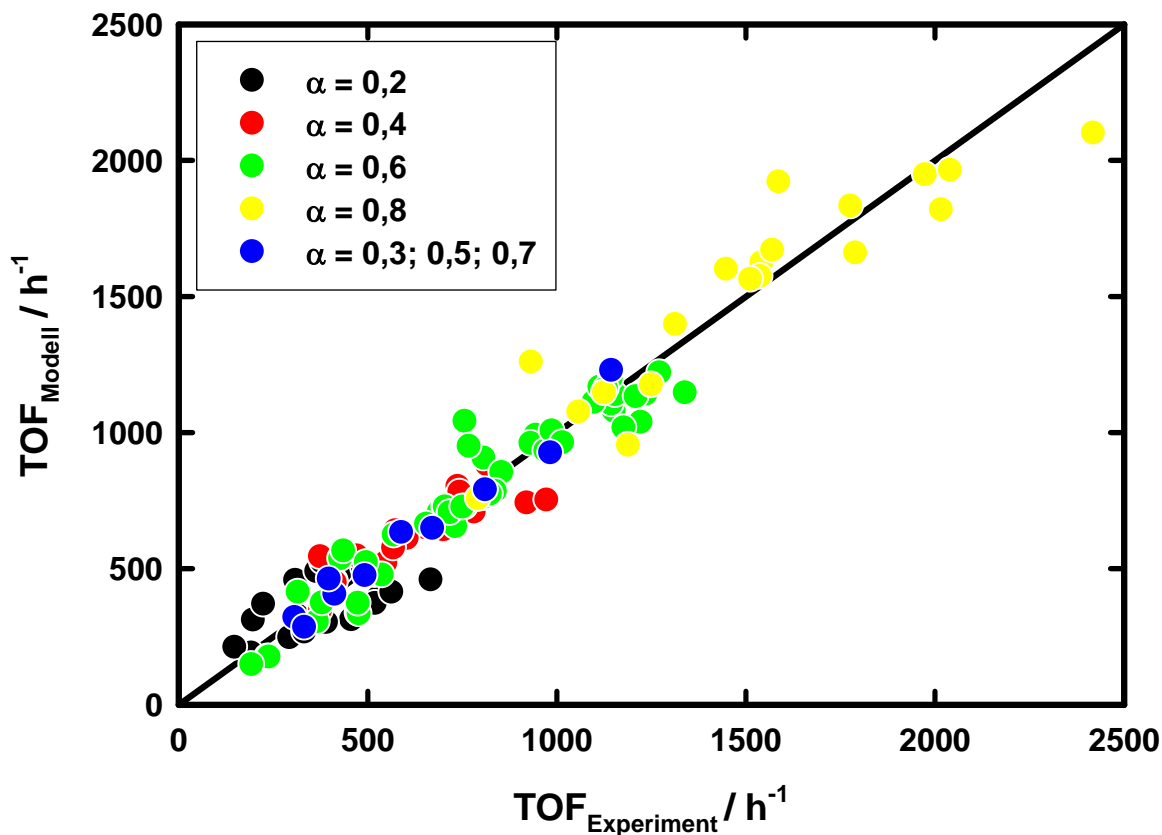
Die Zusammenführung aller Konstanten und Proportionalitätsfaktoren in Gleichung (34) zu der Konstanten K_1 und K_2 ergibt mit $V_{\text{wäss}} \sim (1-\phi)$:

$$TOF_{\text{Modell}} = \frac{(1-\phi_c)}{n_{\text{Kat}}} \frac{K_1 e^{-E_A / RT}}{\bar{T} [L_{70} (T - \bar{T})^2 + 1]} \frac{\phi \phi_c}{(\phi_c l_{70})^\phi} - \frac{(1-\phi_c) \phi}{n_{\text{Kat}}} K_2 e^{-E_A^{\text{Isom.}} / RT} \quad (36).$$

Der Einfluss der Versuchsparameter, die nicht variiert wurden, wie der Druck oder die Katalysator- und Ligandkonzentration, gehen ebenfalls mit in die Konstanten K_1 und K_2 ein.

Gleichung (36) enthält den einstellbaren Versuchsparametern α , γ , ϕ , ϕ_c und T , der Phaseninversionstemperatur \bar{T} , die sich aus dem Phasenfisch ablesen lässt, und den Konstanten K_1 , K_2 , l_{70} , L_{70} , E_A , $E_A^{\text{Isom.}}$. Diese Konstanten werden mittels nichtlinearer Regression (SigmaPlot® 9.0) an die experimentellen Ergebnisse der Versuchesreihen Oc70g20a, Oc70g40a, Oc70g, Oc70g80a und Oc70a angepasst (Kapitel 6.4.1 und 6.4.2). Die

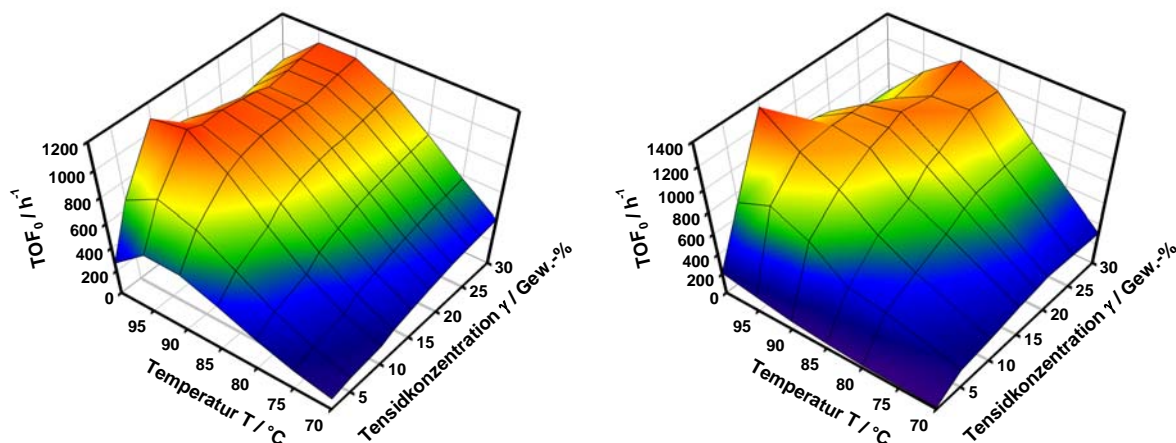
angepassten Konstanten sind in Tabelle 6.7 aufgeführt; ein Vergleich mit den Versuchsergebnissen ist in Abb. 6.27 dargestellt.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; T: 85 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Lutensol® ON 70

Abb. 6.27: Parity-Plot der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

Der Parity-Plot zeigt die hohe Übereinstimmung der berechneten Ergebnisse mit den gemessenen. In Abb. 6.28 werden die experimentellen Ergebnisse der Versuchsreihe Oc70g mit den errechneten Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen. Das Modell bildet sowohl das Exponentialverhalten bei niedrigeren Temperaturen gut ab, als auch die Degression der Geschwindigkeiten bei höheren Temperaturen. Das um die Temperatureffekte bereinigte Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt durch die Einbeziehung der Grenzflächenspannung auf der Phaseninversionslinie und nimmt von dort aus gleichförmig hyperbolisch zu höheren und tieferen Temperaturen ab.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; Olefin: 1-Octen; Lutensol® ON 70

Abb. 6.28: Vergleich der Modellwerte (links) mit den Experimentalwerten (rechts)

Tabelle 6.7: Angepasste Konstanten

K_1	K_2	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_A^{\text{Isom.}} / \text{kJ mol}^{-1}$	L_{70}	l_{70}
$1,0 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{25}$	73,06	149,13	$3,3 \cdot 10^{-4}$	84,2

Die berechnete Aktivierungsenergie von 73,1 kJ/mol ist in der Größenordnung der veröffentlichten Werte für die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen (Tabelle 6.8).

Tabelle 6.8: Aktivierungsenergien der Hydroformylierung von 1-Octen

Katalysator	hydrophile Phase	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Referenz
Rh/TPPTS	Wasser/Ethanol	65,7	DESHPANDE 1996
Rh/Polyethylenglycolat	Polyethylenglycol	106,0	BORRMANN 2000
Rh/Polyethylenglycolat	Wasser	94,0	BORRMANN 2000
Rh/amphiphieler Ligand	Wasser	60,0	BISCHOFF 2000
Rh/TPPTS	Wasser/Niotensid	71,0	MIYAGAWA 2002
Rh/TPPTS (SAPC)	Wasser	71,0	JÁUREGUI-HAZA 2003

Für die Isomerisierung wird angenommen, dass für sie keine Stofftransportlimitierung vorliegt. Ihre Aktivierungsenergie ist ungefähr doppelt so groß wie die der Hydroformylierung. Dies ist in Übereinstimmung mit der Zweifilmtheorie von Lewis und Whitman (EMIG & KLEMM 2005) für fluid-fluid Systeme mit Stoffübergang und Reaktion. Liegt für die Reaktion eine Stofflimitierung vor, ist die Reaktionsgeschwindigkeit

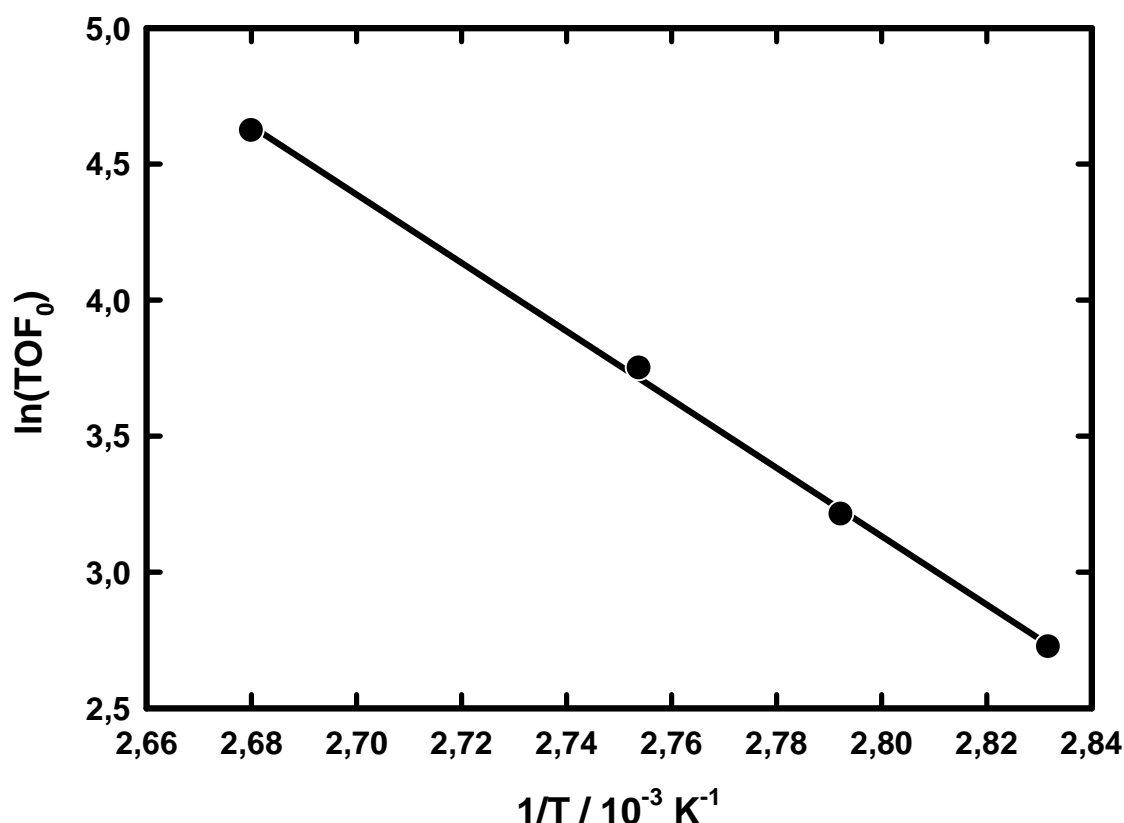
proportional zu der Wurzel der Geschwindigkeitskonstanten. Gemessen wird demnach nur eine scheinbare Aktivierungsenergie, deren Wert der halben tatsächlichen Energie entspricht. Dies bestätigt die Annahme, dass die Hydroformylierung vor allem an der flüssig-flüssig Grenzfläche stattfindet, die Isomerisierung vor allem im Kern der Phase. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist für beide Reaktionen gleich, so dass beide dieselbe Aktivierungsenergie besitzen, nur modifiziert durch den Einfluss der Transportlimitierung.

Eine Vergrößerung der Phasengrenzfläche müsste demnach zu einer Verbesserung der Selektivität führen. Tatsächlich wird eine verbesserte Selektivität mit Erhöhung der Tensidkonzentration beobachtet und in Kapitel 6.6.3 beschrieben. Ebenso verbessert sich die Selektivität, wenn das Ausbluten des Rhodiums in die organische Phase durch Erhöhung der TPPTS-Konzentration vermindert wird.

Die Gleichung (36) erlaubt es, bei Kenntnis des Phasenverhaltens eines Öl/Wasser/Tensid Gemisches Vorhersagen über die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung höherer Olefine zu treffen. Die gesonderte Betrachtung der Hydroformylierung und der Isomerisierung macht es möglich, die Selektivität ebenfalls zu berechnen (Kapitel 6.6.3).

Das Modell kommt im Gegensatz zu den bisherigen kinetischen Modellen (siehe Kapitel 2.4) mit nur einer geringen Anzahl an Modellparametern aus und berücksichtigt die Stoffübergangsphänomene der mizellaren Zweiphasenkatalyse.

Die Aktivierungsenergie bei Reaktionen ohne Tensid fallen wesentlich höher aus. Der Arrhenius-Plot in Abb. 6.29 führt zu einer Aktivierungsenergie von 104,4 kJ/mol. Dieser deutlich erhöhte Wert ist dadurch bedingt, dass bei tensidfreien Reaktionen ein bedeutender Teil der Hydroformylierung ohne Transportlimitierung in der organischen Phase abläuft.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; γ : 0; α : 0,6; Olefin: 1-Octen

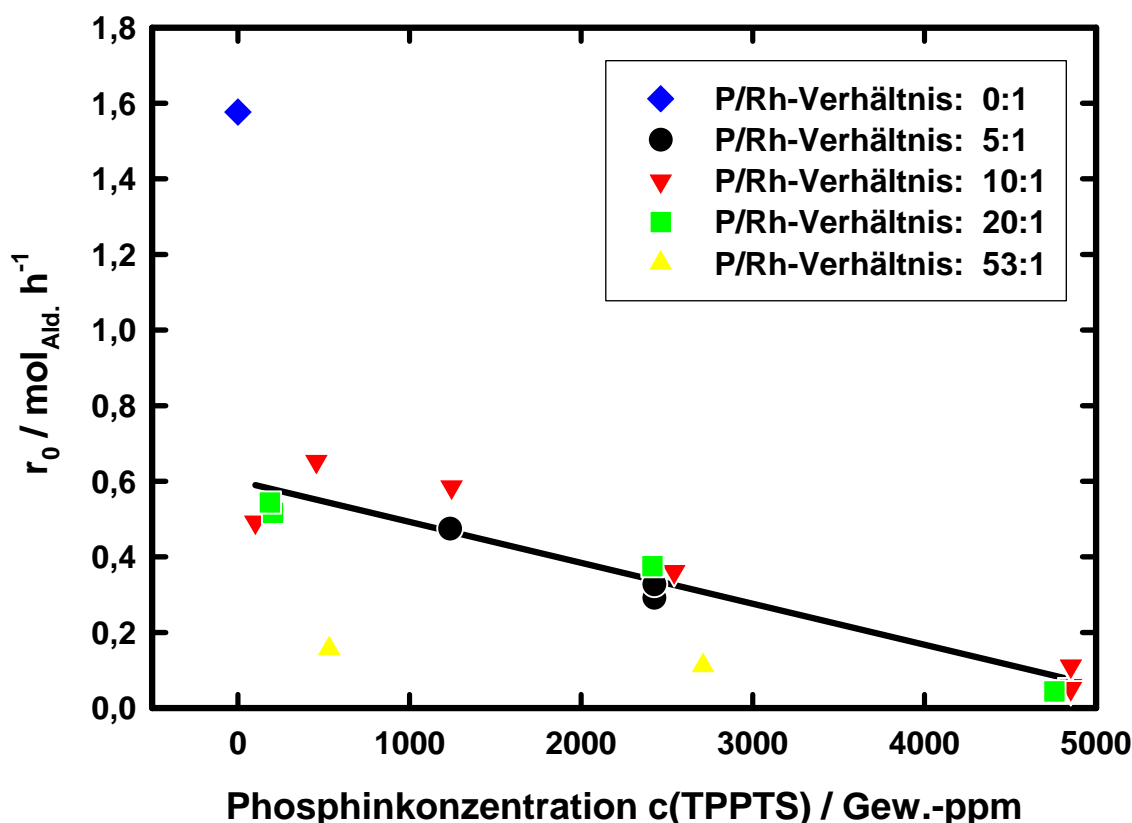
Abb. 6.29: Arrhenius-Plot für Versuche ohne Tensid

6.5 Einfluss des Katalysators

Die Wirkung des Katalysators wird durch zwei Stellgrößen beeinflusst, die Katalysator- und die Ligandkonzentration. Die Konzentration des Rhodiums in der wässrigen Phase steht im direkten Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei transportlimitierten Reaktionen und kleiner Grenzfläche kann die Menge des aktiven Rhodiums allerdings deutlich verringert sein. In der Hydroformylierungsliteratur wird üblicherweise das Phosphor/Rhodium-Verhältnis verwendet, um die TPPTS-Konzentration zu variieren. Bei konstantem Verhältnis verändert sich die Konzentration des Liganden jedoch auch mit Veränderung der Rhodiumkonzentration. Daher muss die TPPTS-Konzentration unabhängig vom Rhodium variiert werden. Wird bei größeren TPPTS-Überschüssen gearbeitet, ist die absolute TPPTS-Konzentration, und nicht das P/Rh-Verhältnisse verantwortlich für die Stabilität und Aktivität des Komplexes, da das Ligandengleichgewicht von der Konzentration des freien Liganden abhängt. Diese Konzentration wird nur sehr gering durch die Komplexbildung eines Teils des Liganden beeinflusst, da das Rhodium in starkem Überschuss vorliegt.

Es hat sich gezeigt, dass die Anwesenheit einer mizellaren Umgebung starken Einfluss auf die Wirkungsweise des Katalysators hat. In reiner wässrig-organischer Umgebung ist die Grenzfläche so gering, dass die Reaktion hauptsächlich in der organischen Phase durch phosphinbefreite Komplexe stattfindet, während in einer Mikroemulsion die Grenzflächenreaktion mitbestimmend wird.

Daraus resultierend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit in tensidfreier Umgebung zum größten Teil nur die TPPTS-Konzentration verantwortlich, da sie das Ausbluten in die organische Phase bestimmt (Abb. 6.30). Dementsprechend ist die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Rhodiumkonzentration als auch vom P/Rh-Verhältnis unabhängig. Erst bei einem sehr hohen Phosphin-Überschuss zeigt sich ein Einfluss des P/Rh-Verhältnisses. Die Rhodiumkonzentrationen der Versuche können der Tabelle 6.9 entnommen werden. Alle angegebenen Konzentrationen des Metalls und des Liganden beziehen sich auf den jeweiligen Anteil in der wässrigen Phase.



Bedingungen: α : 0,6; γ : 0; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen;

Abb. 6.30: Variation der Katalysator- und Ligandkonzentration

Ab einer Rhodiumkonzentration von zehn Gew.-ppm ist der Zusammenhang zwischen der TPPTS-Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit linear. Nur bei der extrem geringen Rhodiumkonzentration von 2 Gew.-ppm zeigt der Rhodiumanteil einen Einfluss. In Abb. 6.30

sind dies die drei Versuche bei sehr geringer Phosphinkonzentration. Die Geschwindigkeit ist hier geringer als man bei Fortsetzung des linearen Verhaltens erwarten würde. Sehr hohe P/Rh-Verhältnisse, wie 53:1, schützen den Katalysator effektiver vor dem Ausbluten, auch hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner. Wird kein Phosphin eingesetzt ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich höher.

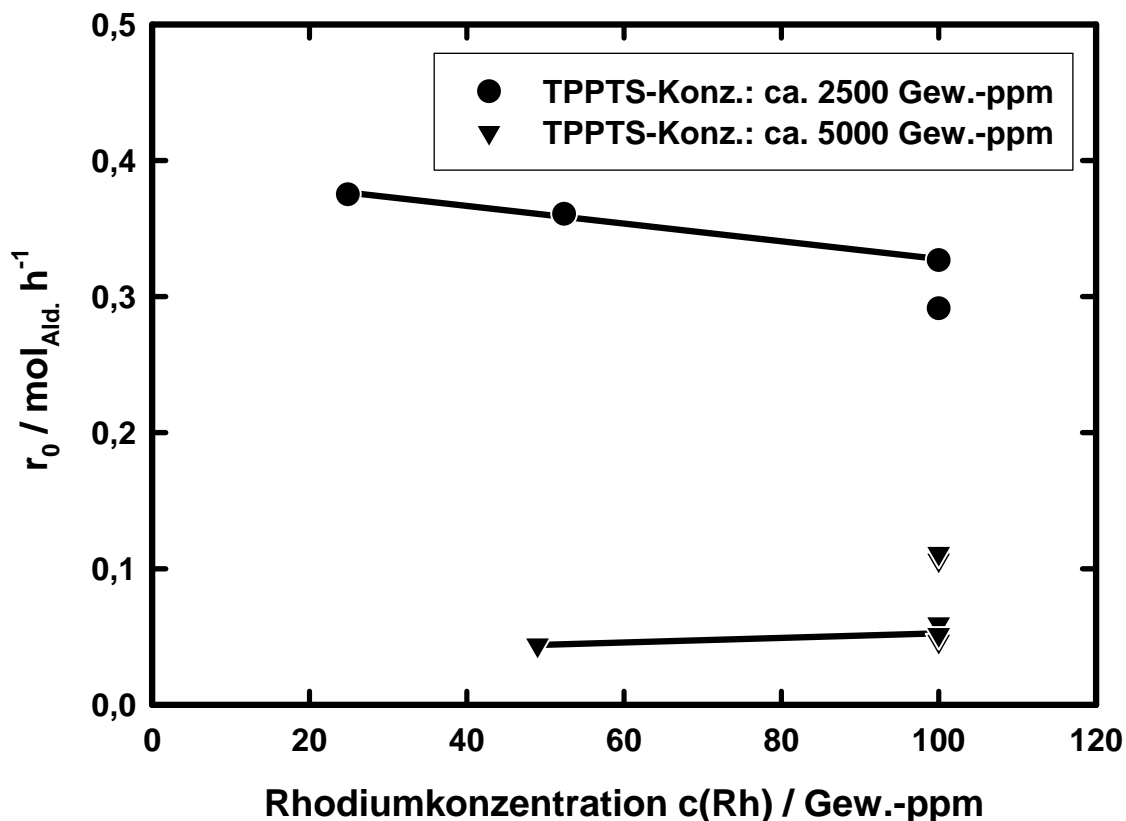
Tabelle 6.9: Variation des Katalysators bei Versuchen ohne Tensid

Versuch	$c(\text{Rh})$ / Gew.-ppm	P/Rh- Verhältnis	$c(\text{TPPTS})$ / Gew.-ppm	TOF_0 / h^{-1}	r_0 / mol h^{-1}
OcOc67	2	10	100	23600	0,49
OcOc68	2	20	200	24640	0,52
OcOc27	2	53	530	7520	0,16
OcOc23	10	10	460	6940	0,65
OcOc26	10	53	2710	1050	0,11
OcOc22	25	10	1250	2330	0,59
OcOc24	25	20	2420	1520	0,38
OcOc20	50	5	1240	900	0,47
OcOc18	50	10	2540	650	0,36
OcOc21	50	20	4760	87	0,04
OcOc69	100	0	0	1560	1,58
OcOc14	100	5	2430	290	0,29
OcOc15	100	5	2430	316	0,33
OcOc16	100	5	2430	530	0,53
OcOc12	100	10	4850	57	0,06
OcOc13	100	10	4850	45	0,05
OcOc17	100	10	4850	110	0,11
OcOc25	100	10	4850	110	0,11
OcOc11	500	10	24300	2,0	0,01
OcOc71	500	92	223200	2,3	0,01

Bedingungen: α : 0,6; γ : 0; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen;

Bei gleich bleibendem P/Rh-Verhältnis bewirkt die Erhöhung der Katalysatorkonzentration scheinbar eine Abnahme der Aldehydbildungsgeschwindigkeit. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass die erhöhte TPPTS-Konzentration für diesen Effekt verantwortlich ist. Die

Unabhängigkeit der der Reaktionsgeschwindigkeit von der Rhodiumkonzentration innerhalb der Fehlertoleranz illustriert Abb. 6.31.



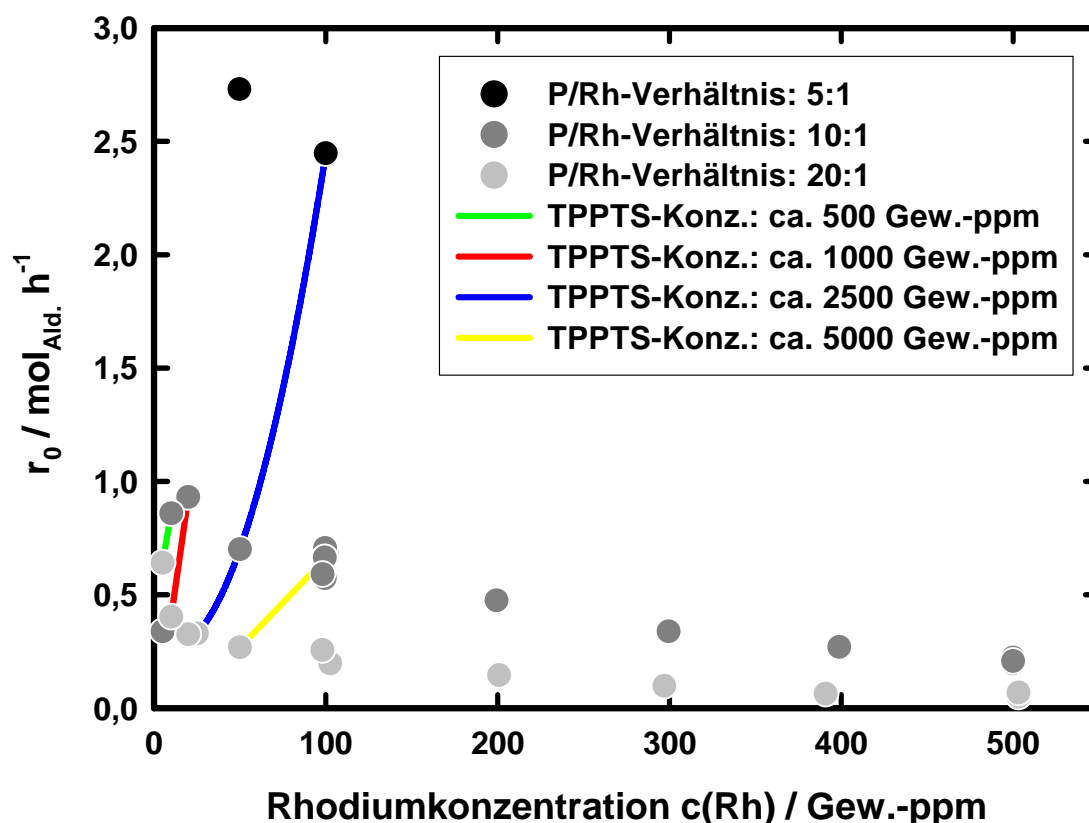
Bedingungen: α : 0,6; γ : 0; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen;

Abb. 6.31: Einfluss der Rhodiumkonzentration ohne Verwendung von Tensid

Der Einfluss der Katalysatorkonzentration ist deutlich anders, wenn die Grenzfläche stark vergrößert wird. Da die Reaktion nun zu einem bestimmten Teil im Grenzfilm der wässrigen Phase stattfindet, hat die Rhodiumkonzentration einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion. Die Vergrößerung der Metallkonzentration bewirkt bei gleich bleibender TPPTS-Konzentration eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. In Abb. 6.32 sind die Versuche mit gleicher Ligandkonzentration durch Linien verbunden. Weiterhin ist in der Abbildung der Einfluss des P/Rh-Verhältnisses und der Rhodiumkonzentration zu erkennen. Niedrigere P/Rh-Verhältnisse führen zu deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeiten, da die Dissoziation des Komplexes zur aktiven Spezies nicht unterdrückt wird.

Eine Erhöhung der Rhodiumkonzentration, bei gleichem P/Rh-Verhältnis, führt zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten, da die Ligandkonzentration mit der Rhodiumkonzentration ansteigt.

Die Datenbasis der in Abb. 6.32 gezeigten Versuche ist in Tabelle 6.10 zusammengefasst.



Bedingungen: α : 0,6; γ : 0,1; T: 85 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Lutensol® ON 70

Abb. 6.32: Einfluss der Rhodiumkonzentration bei Verwendung von Tensid

Die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten werden bei hohen Rhodiumkonzentrationen und niedrigen Ligandkonzentrationen erreicht. Allerdings darf die Ligandkonzentration nicht zu niedrig ausfallen, da sonst ein starkes Ausbluten des Rhodiums in die organische Phase beobachtet werden kann (Tabelle 6.10). Der phosphinfreie Komplex in der organischen Phase ist, nicht zuletzt wegen des wegfallenden Transportwiderstandes an der flüssig/flüssig-Grenzschicht, zwar deutlich reaktiver, aber auch unselektiver (siehe Kapitel 6.6.3). Dazu kommt die Gefahr, dass nach Hinwegnahme des Kohlenmonoxidpartialdrucks das Metall nicht wieder vollständig in die wässrige Phase aufgenommen wird. Daher ist das Ausbluten unerwünscht und sollte durch hohe Ligandkonzentrationen unterdrückt werden. Hierfür sind auch niedrigere Reaktivitäten in Kauf zu nehmen.

Tabelle 6.10: Variation des Katalysators bei Versuchen mit Tensid

Versuch	$c(\text{Rh})_{\text{H}_2\text{O}}$ / Gew.-ppm	P/Rh- Verhältnis	$c(\text{TPPTS})$ / Gew.-ppm	TOF_0 / h^{-1}	r_0 / mol h^{-1}	$c(\text{Rh})_{\text{ÖL}}$ / 10^{-3} Gew.-ppm
Oc70rh5	5	10	250	9070	0,34	1,325
Oc70rh11	5	20	490	15710	0,64	0,754
Oc70rh4	10	10	490	9480	0,86	0,864
Oc70rh10	10	20	970	4450	0,40	0,112
Oc70rh3	20	10	990	5030	0,93	0,296
Oc70rh8	25	20	2430	1390	0,33	0,079
Oc70rh13	50	5	1210	5850	2,73	0,326
Oc70rh2	50	10	2470	1480	0,70	0,058
Oc70rh7	50	20	4850	566	0,27	< 0,020
Oc70rh12	100	5	2380	2560	2,45	< 0,020
Oc70rh1	100	10	4840	636	0,59	< 0,020
Oc70rh6	100	20	9510	272	0,26	< 0,020
Oc70rh20	200	10	9670	247	0,48	0,022
Oc70rh28	200	20	19340	75	0,15	0,023
Oc70rh19	300	10	14530	118	0,34	< 0,020
Oc70rh26	300	20	28600	34,4	0,10	< 0,020
Oc70rh18	400	10	19360	70	0,27	< 0,020
Oc70rh25	400	20	37650	16,7	0,06	< 0,020
Oc70rh17	500	10	24270	43,4	0,21	< 0,020
Oc70rh24	500	20	48450	14,1	0,07	0,020

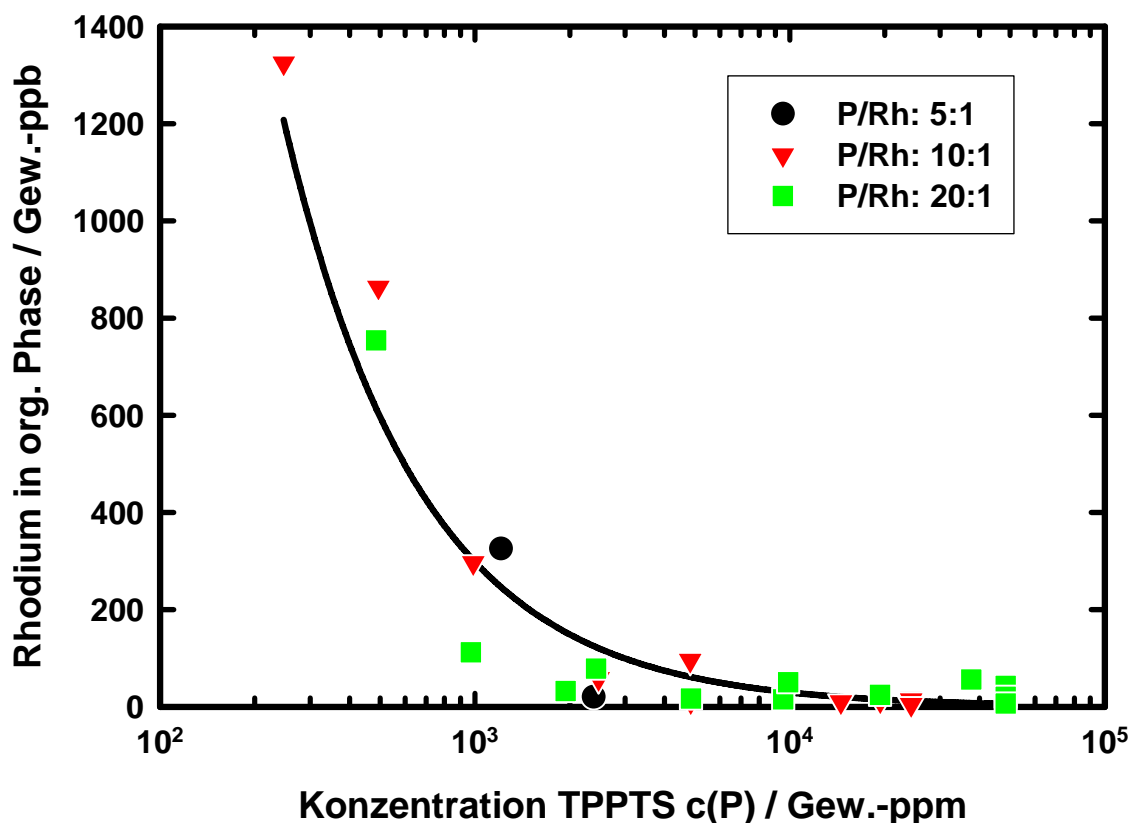
Bedingungen: α : 0,6; γ : 0,1; T: 85 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Lutensol® ON 70

In der Tabelle 6.10 sind die Rhodiumkonzentrationen $c(\text{Rh})_{\text{ÖL}}$ angegeben, die nach Versuchsende in der organischen Phase durch Atomadsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt wurden. Messwerte kleiner als 0,02 Gew.-ppm liegen unterhalb der Messgenauigkeit des Spektrometers und konnten nicht bestimmt werden. In diesem Bereich kann von einem vernachlässigbaren Verlust des Rhodiums in die organische Phase ausgegangen werden. Die Werte geben keinen quantitativen Aufschluss über die Rhodiumkonzentrationen, die unter Reaktionsbedingungen in der organischen Phase vorliegen.

Ebenso wie bei den Versuchen ohne Tensid sind bei niedrigen Rhodiumkonzentrationen extrem hohe Aktivitäten von $\text{TOF}_0 = 15000 \text{ h}^{-1}$ zu erreichen. Allerdings kommt es bei diesen

niedrigen TPPTS-Konzentrationen zu einem deutlichem Ausbluten des Rhodiums in die organische Phase. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein erheblicher Teil der Reaktion in dieser Phase stattfindet.

Es existiert ein deutlicher Zusammenhang zwischen der TPPTS-Konzentration und dem Verlust des Katalysators. Wenig entscheidend ist hierbei die Rhodiumkonzentration und das P/Rh-Verhältnis, obwohl hohe TPPTS-Überschüsse einen leicht verkleinerten Rhodiumverlust zeigen (Abb. 6.33).

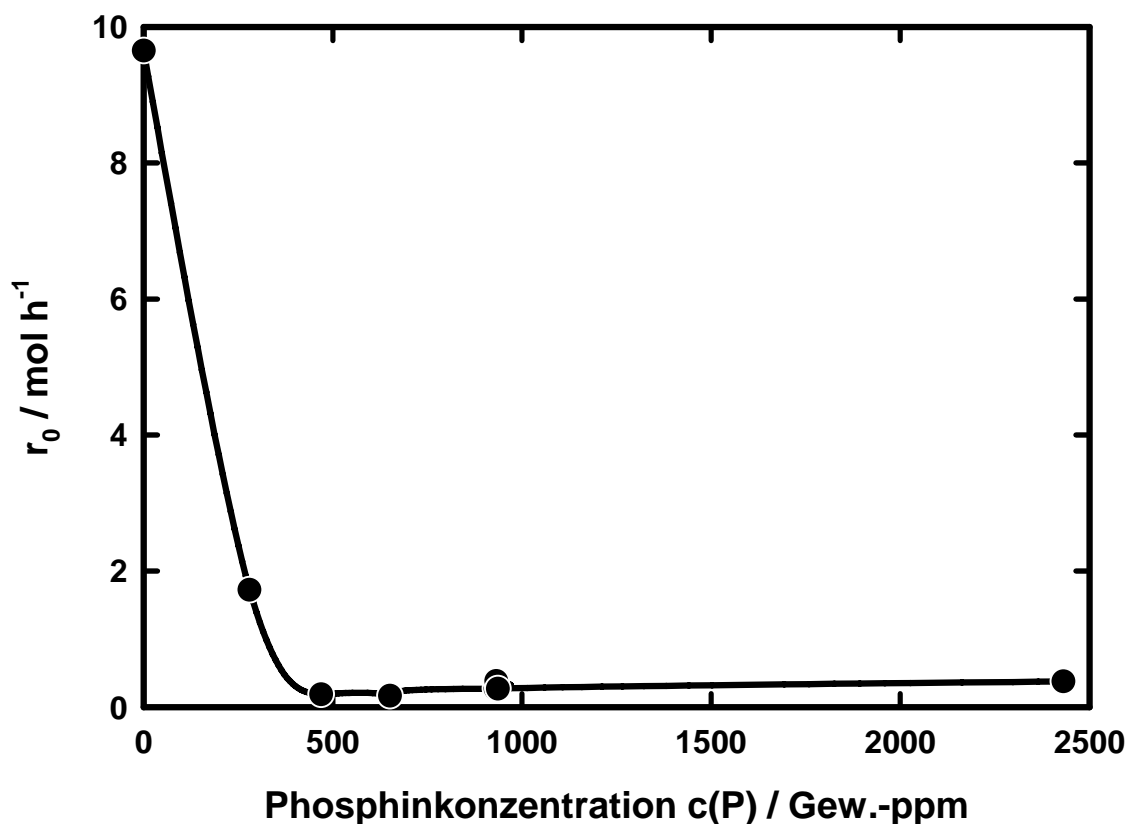


Bedingungen: α : 0,6; γ : 0,1; T: 85 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Lutensol® ON 70

Abb. 6.33: Rhodiumverluste im Zusammenhang mit der TPPTS-Konzentration

Die AAS-Messungen zeigen, dass nach der Reaktion bei den gewählten Standardbedingungen (Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verhältnis: 10:1; P-Konz.: 5000 Gew.-ppm) kein nachweisbares Rhodium in der organischen Phase verbleibt. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für einen sinnvollen Einsatz der mizellaren Methode. Liegt die Phosphinkonzentration unterhalb von 5000 Gew.-ppm, kann Rhodium in der organischen Phase nachgewiesen werden. Die Menge des ausgebluteten Rhodiums ist direkt von der Menge des eingesetzten Liganden abhängig.

Wird die Hydroformylierung einphasig in Toluol mit Triphenylphosphin als Ligand durchgeführt, so wirkt die Ligandkonzentration ebenso auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wie bei der zweiphasigen Reaktionsführung (Abb. 6.34).



Bedingungen: $c(\text{Olefin})$: 3 mol/L; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Ligand: TPP; Lösemittel: Toluol

Abb. 6.34: Reaktionsgeschwindigkeiten bei einphasiger Reaktionsführung

Ab einer Phosphinkonzentration von 500 Gew.-ppm ist keine nennenswerte Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr zu beobachten. Die hohen Geschwindigkeiten bei niedrigeren Konzentrationen gehen mit einem starken Einbruch der Selektivität einher (siehe Kapitel 6.6.1). Das Ligandengleichgewicht liegt stark auf der Seite des aktiven, aber wenig selektiven Carbonylkomplexes ohne Phosphinligand.

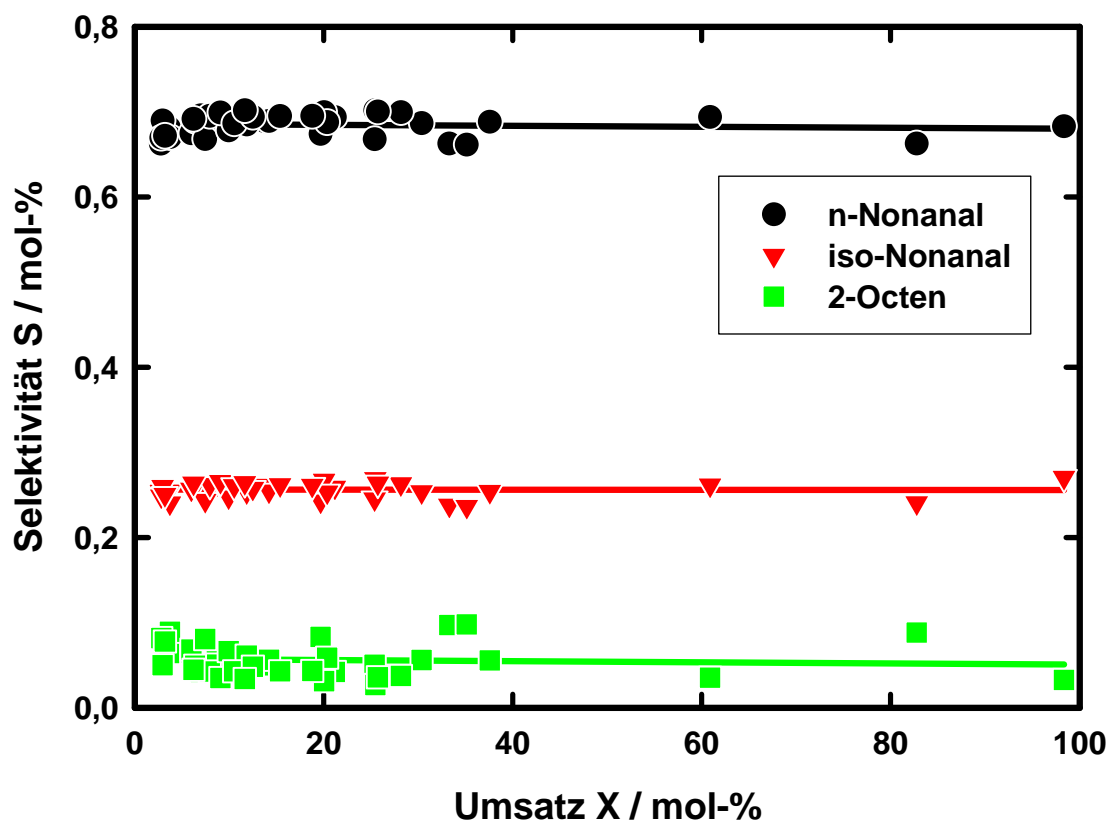
6.6 Selektivität

Sowohl auf die Regioselektivität, als auch auf die Chemoselektivität der Hydroformylierung haben bei gegebenem Ligand die Koordinationssphäre des Katalysators, die Temperatur und, bei zweiphasiger Reaktionsführung, die Grenzfläche zwischen den Flüssigphasen einen Einfluss.

- Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Reaktionen eine stärkere Bevorzugung der Isomerisierung vor der Hydroformylierung.
- Die Koordination des Metalls mit einem, zwei oder gar keinem Phosphinliganden bestimmt die Chemoselektivität des Katalysators. Höhere Anteile des Phosphins führen aus sterischen und elektronischen Gründen zu einer Begünstigung der Hydroformylierung (BELLER et al. 1999). Phosphinfreie Komplexe werden zudem in die organische Phase ausgetragen. Somit wirken sich der Kohlenmonoxidpartialdruck und die Ligandkonzentration direkt auf die Selektivität aus, da sie das Gleichgewicht der Koordination bestimmen.
- Liegt Katalysator bei zweiphasigen Reaktionen sowohl in der wässrigen, als auch in der organischen Phase vor, bewirkt die Vergrößerung der Grenzfläche eine Verbesserung der Hydroformylierungsselektivität, da an der Grenzschicht ein selektiver Phosphinkomplex vorliegt, in der organischen Phase ein unselektives Rhodiumcarbonyl.

6.6.1 Selektivität bei einphasiger Reaktionsführung

In Tabelle 6.1 wurde dargestellt, dass einphasige Reaktionen sehr hohe Chemoselektivitäten besitzen. Abb. 6.35 zeigt die Selektivitäten der Versuchsreihe OcTPP (Tabelle 9.17). Senkrecht übereinander stehende Punkte stellen die Produktverteilung eines Versuches dar, die nach Abbruch der Reaktion gaschromatographisch bestimmt wurde.

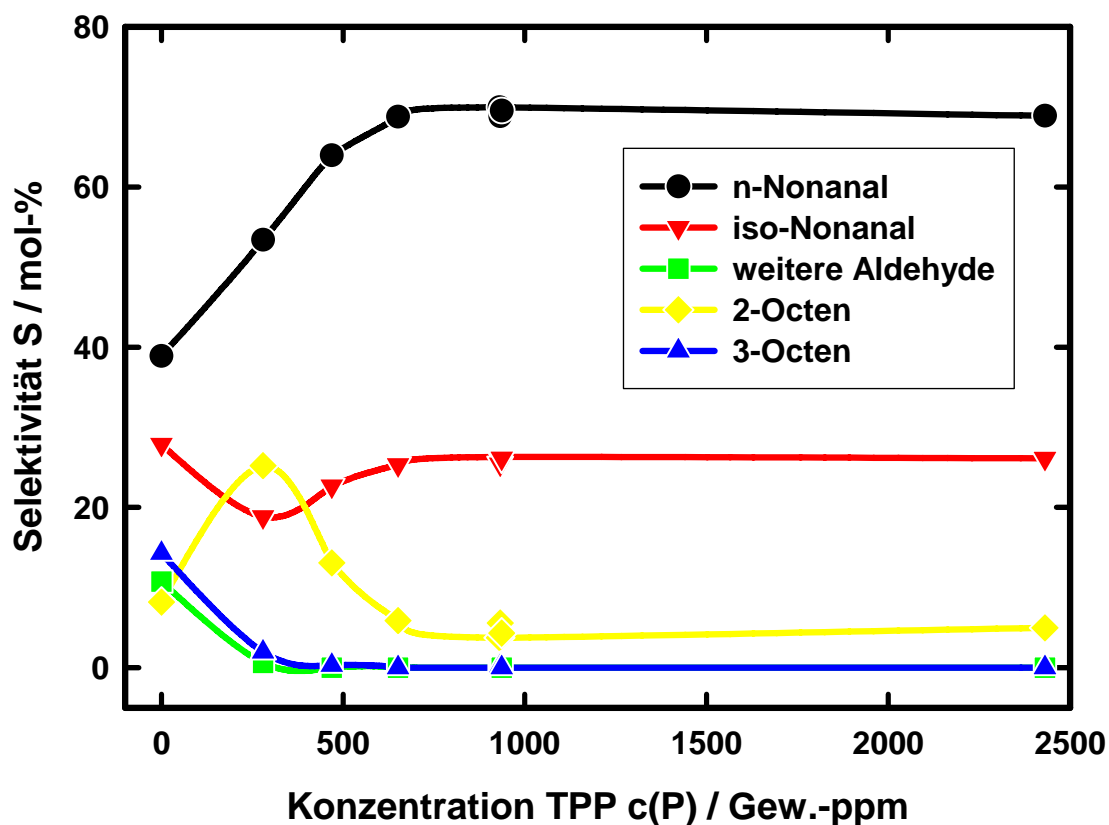


Bedingungen: $c(\text{Olefin})$: 3 mol/L; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Ligand: TPP; Lösemittel: Toluol

Abb. 6.35: Selektivitäten bei einphasiger Reaktionsführung

Zu jedem Zeitpunkt der Reaktion entstehen 67-69 % n-Nonanal, 24-25 % iso-Nonanal und 5-8 % 2-Octen. Der Anteil an 2-Octen ist zu gering, als dass seine Hydroformylierung einen nennenswerten Anteil an iso-Nonanal erzeugt, um die n/iso-Selektivität zu beeinflussen (Abb. 6.37).

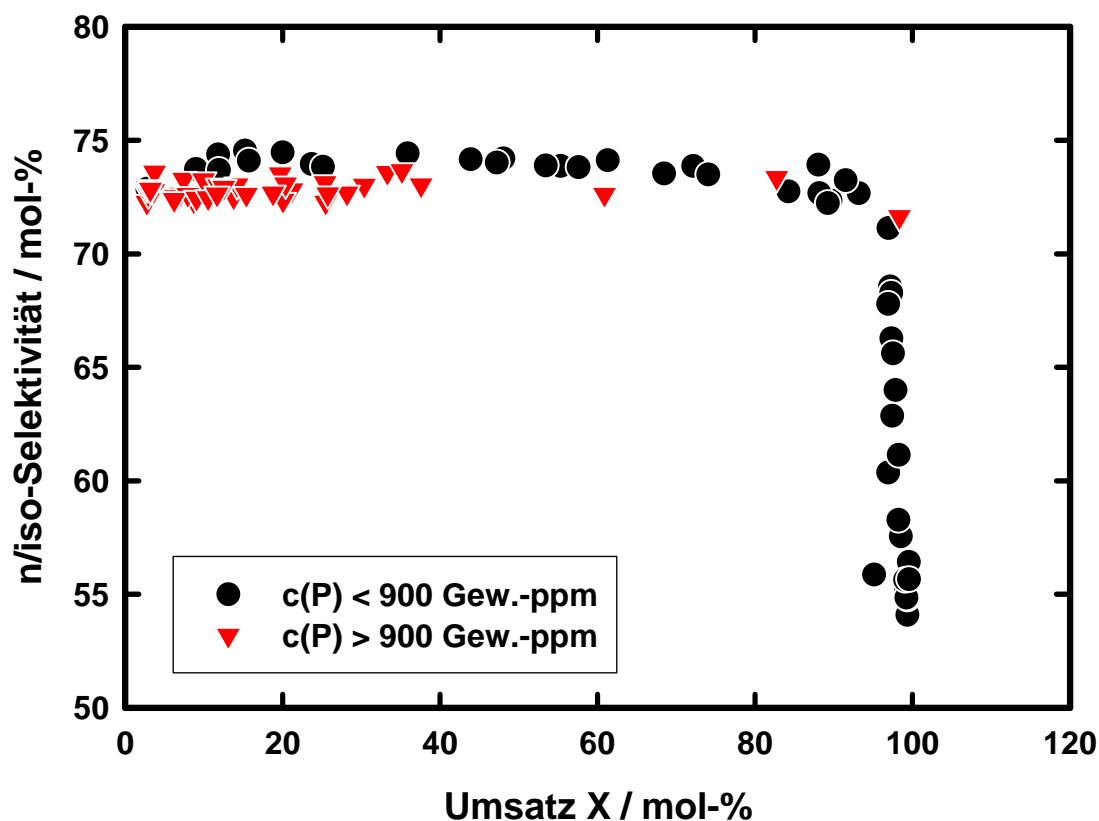
Ist die Triphenylphosphinkonzentration niedriger, steigt nicht nur die Aktivität der Katalysators (Abb. 6.34), es sinkt ebenfalls die Selektivität (Abb. 6.36). Erst ab einer Phosphinkonzentration von ca. 600 Gew.-ppm bleibt die Selektivität auf einem stabilen Niveau. Wird kein Phosphin in die Reaktionslösung gegeben, ist die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, dass das 2-Octen in der Reaktionszeit schon nennenswert zum iso-Nonanal und 2-Ethylheptanal reagiert.



Bedingungen: c(Olefin): 3 mol/L; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Ligand: TPP; Lösemittel: Toluol

Abb. 6.36: Selektivität bei Variation der Phosphinkonzentration

Bei hoher Chemoselektivität ist die n/iso-Selektivität immer konstant bei ca. 72-73 mol-%. Ist die Chemoselektivität aufgrund der geringen Phosphinkonzentration niedriger, steigt die Regioselektivität zum n-Nonanal etwas an, da die Bildung des iso-Nonanals in direkter Konkurrenz zur Doppelbindungsisomerisierung steht. Bei hohen Umsätzen wird dann sehr viel iso-Nonanal gebildet, da die Hydroformylierung des 2-Octens im starken Maße abläuft (Abb. 6.37).



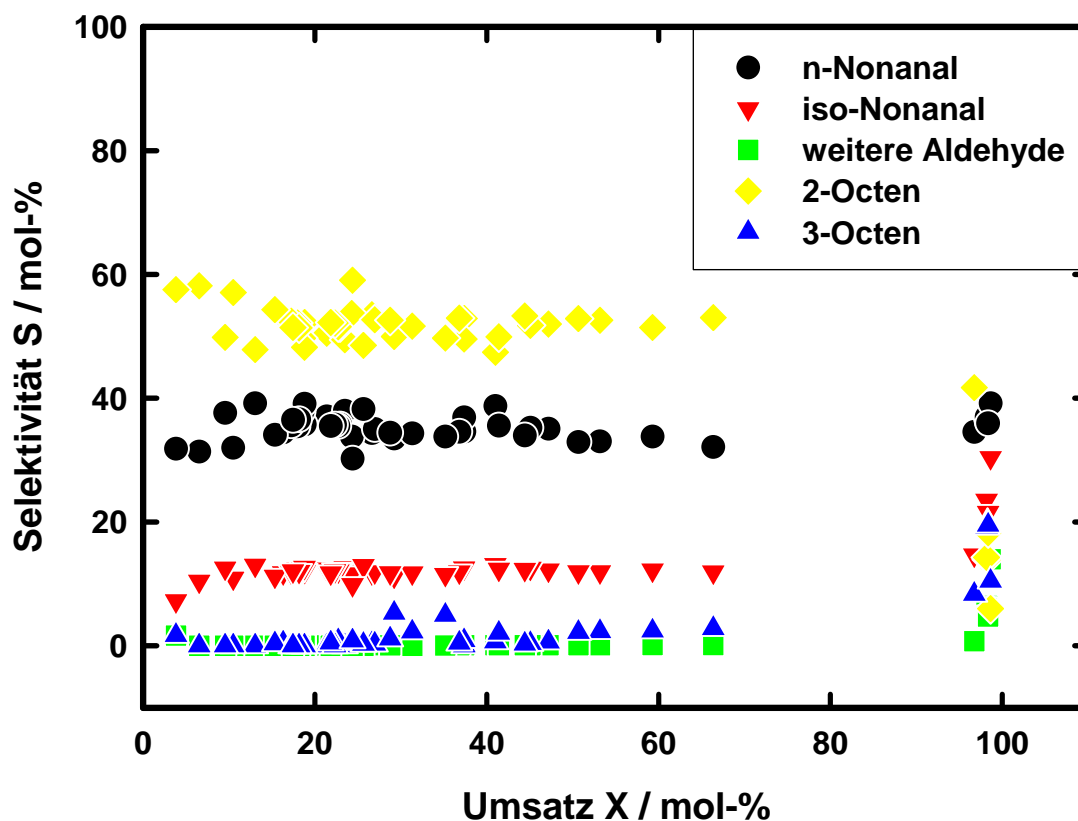
Bedingungen: c(Olefin): 3 mol/L; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Ligand: TPP; Lösemittel: Toluol

Abb. 6.37: n/iso-Selektivität bei einphasiger Reaktionsführung

6.6.2 Selektivität bei zweiphasiger Reaktionsführung ohne Tensid

In Kapitel 6.5 wurde bereits dargestellt, dass die Hydroformylierung bei der verwendeten Temperatur, Phosphinkonzentration und Rührerdrehzahl vor allem durch phosphinbefreite Komplexe in der organischen Phase stattfindet. Dementsprechend sind die Selektivitäten sehr gering. Die in Abb. 6.38 dargestellten Selektivitäten der Versuchsreihe OcOc zeigen bis zu hohen Umsätzen einen konstanten Verlauf. Bei einem Umsatz von über 95 mol-% wird wiederum die hohe Konzentration von 2-Octen bestimmend, dessen Reaktion zu den Folgeprodukten zunimmt.

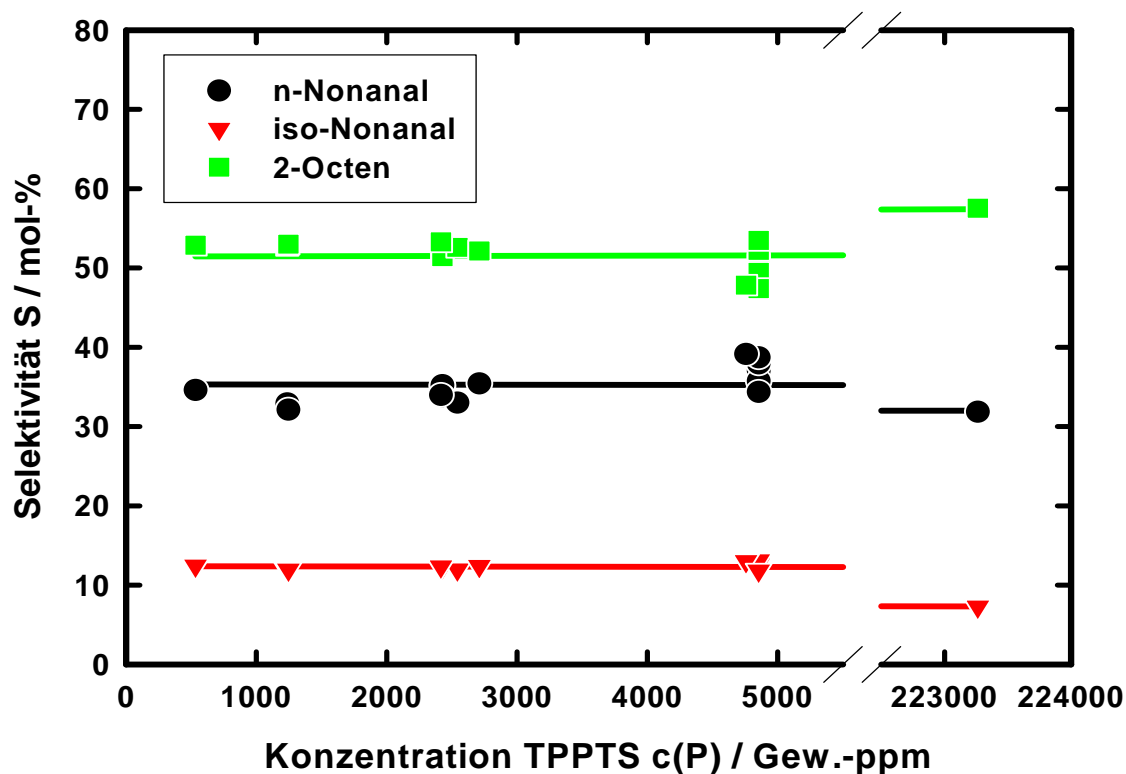
Die n-Nonanal-Selektivität nimmt im Verlauf leicht ab, da der Anteil des 2-Octens gegenüber dem des 1-Octens immer größer wird. Die Abnahme der iso-Nonanal-Selektivität ist ebenfalls zu beobachten. Sie fällt wegen der Bildungsmöglichkeit über das 2-Octen jedoch geringer aus. Liegt eine hohe ChemoSelektivität zur Doppelbindungsisomerisierung vor, ist der Umsatz demnach eine wichtige Größe, der bei Selektivitätsbetrachtungen mit herangezogen werden muss.



Bedingungen: α : 0,6; γ : 0; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen;

Abb. 6.38: Selektivität bei zweiphasiger Reaktionsführung ohne Tensid

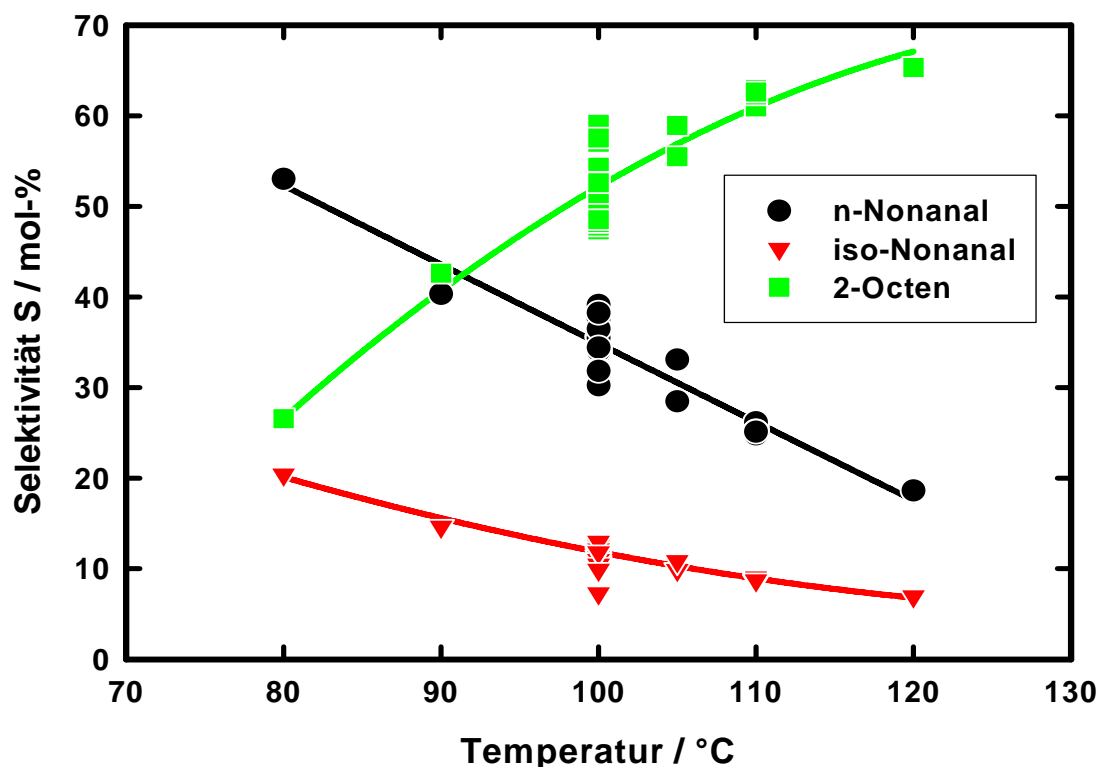
Bei der in Abb. 6.38 gezeigten Versuchsreihe variiert die Rhodium- und Ligandkonzentration ebenso wie die Rührerdrehzahl und die Reaktionszeit. Trotzdem bleibt die Konstanz der Selektivitäten erhalten. Es existiert demnach, im Gegensatz zu den einphasigen (Kapitel 6.6.1) und mizellaren (Kapitel 6.6.3) Reaktionen, kein Zusammenhang zwischen diesen Parametern und der Selektivität. Auch bei extrem hohen Phosphinkonzentrationen zeigt die Selektivität das gleiche Verhalten (Abb. 6.39). Aufgrund des geringen Umsatzes von nur 4 % wirken sich hier leichte Isomerisierungen aus, die noch in der Temperierphase stattfinden. Die Selektivität zum 2-Octen ist etwas erhöht. Der Sprung in den Ausgleichsgeraden kommt durch die leichte Steigung der Geraden und den großen Abstand zum letzten Punkt zustande.



Bedingungen: α : 0,6; γ : 0; T: 100 °C; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen;

Abb. 6.39: Einfluss der TPP-Konz. auf die Selektivitäten bei tensidfreien Versuchen

Der einzige untersuchte Parameter, der neben dem Umsatz einen Einfluss auf die Produktverteilung hat, ist die Temperatur (Abb. 6.40). Verwendet werden nur Reaktionen, deren Umsatz unter 95 mol-% liegt, um die Reaktion des 2-Octens nicht mit zu betrachten. Aufgrund der höheren Aktivierungsenergie der Doppelbindungsisomerisierung gegenüber der Hydroformylierung, steigt die Ausbeute an 2-Octen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur.

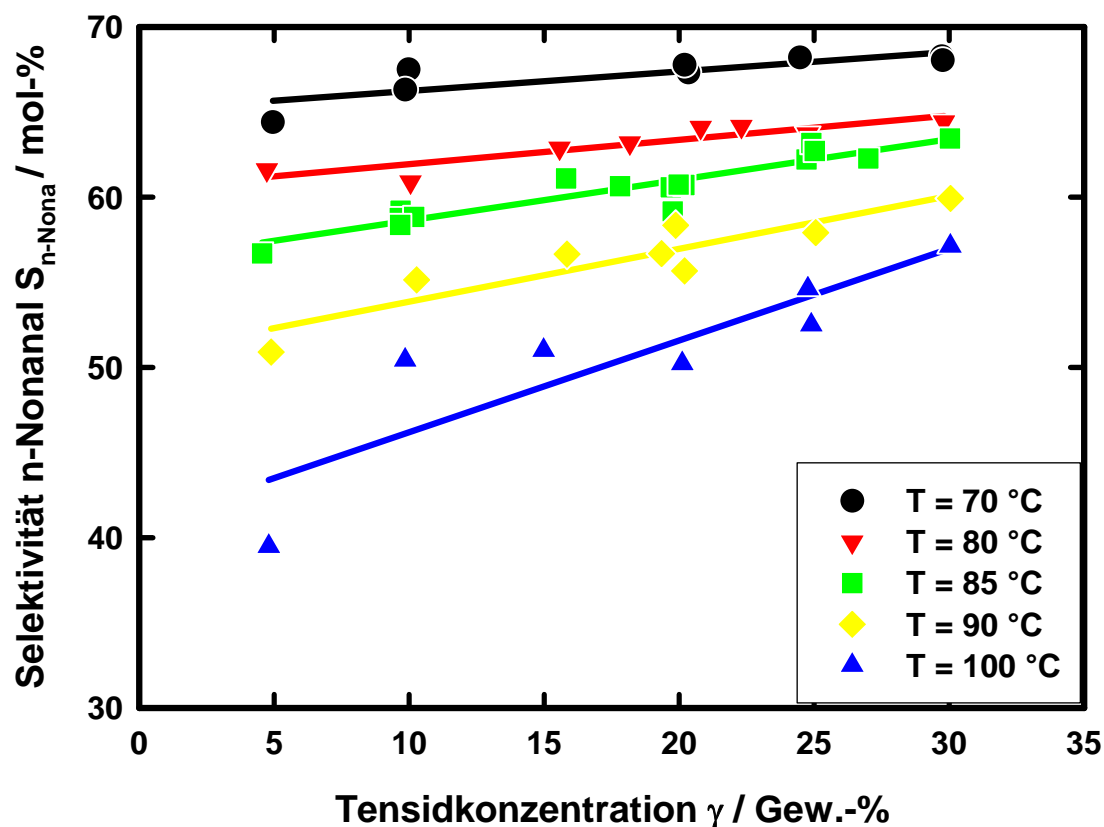


Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; γ : 0; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen;

Abb. 6.40: Einfluss der Temperatur auf die Selektivität bei Versuchen ohne Tensid

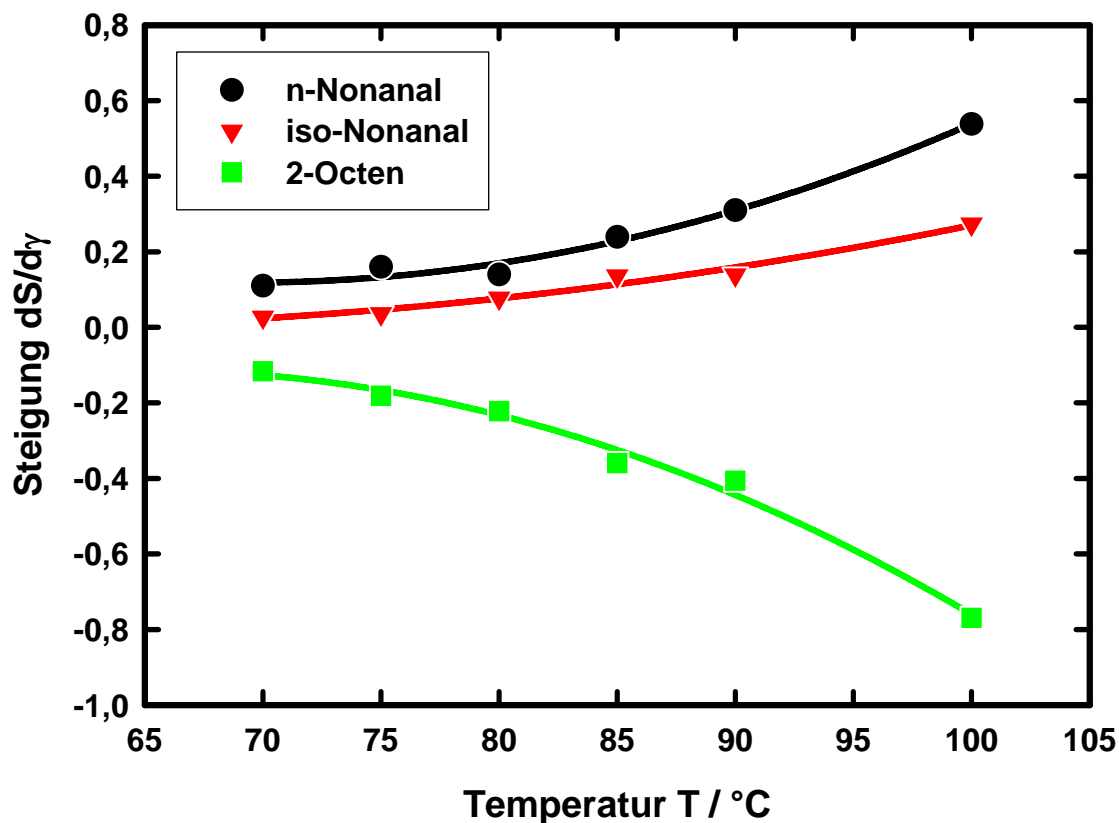
6.6.3 Selektivität bei zweiphasiger Reaktionsführung mit Tensid

Wird der Reaktionslösung ein Tensid zugesetzt, steigt die Größe der Grenzfläche zwischen den Flüssigphasen so stark an, dass die Reaktion an der Grenzschicht einen bestimmenden Einfluss gewinnt. Unter der in Kapitel 6.4.4 gemachten Voraussetzung, dass die Reaktion an der Grenzfläche selektiver ist als die Reaktion in der organischen Phase, muss die Vergrößerung der Grenzfläche die Selektivität steigern. Tatsächlich ist dieser Zusammenhang zu beobachten. In Abb. 6.41 ist die Veränderung der Selektivität bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Niedrigere Temperaturen zeigen aufgrund des in Kapitel 6.4.4 gezeigten Unterschiedes der Aktivierungsenergien eine höhere Selektivität. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden der n-Nonanal-Selektivität und weiterer Produkte ist in Abb. 6.42 gezeigt. Die Veränderung der Selektivität mit dem Tensidanteil ist bei hohen Temperaturen wesentlich stärker ausgeprägt, da bei niedriger Temperatur auch bei kleiner Grenzfläche, die Hydroformylierung die stark dominierende Reaktion ist.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Tensid: Lut.[®] ON 70

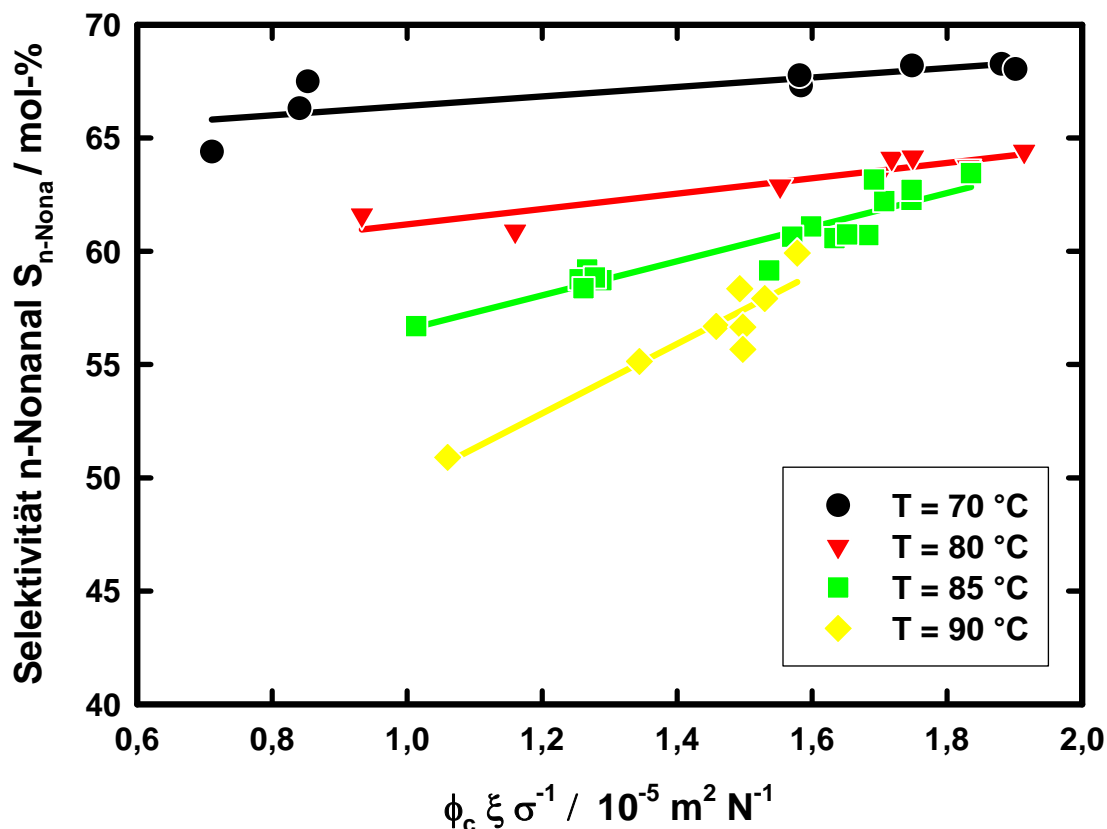
Abb. 6.41: Erhöhung der Selektivität durch Vergrößerung der Grenzschicht



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Tensid: Lut.[®] ON 70

Abb. 6.42: Änderung der Selektivität mit der Tensidkonzentration

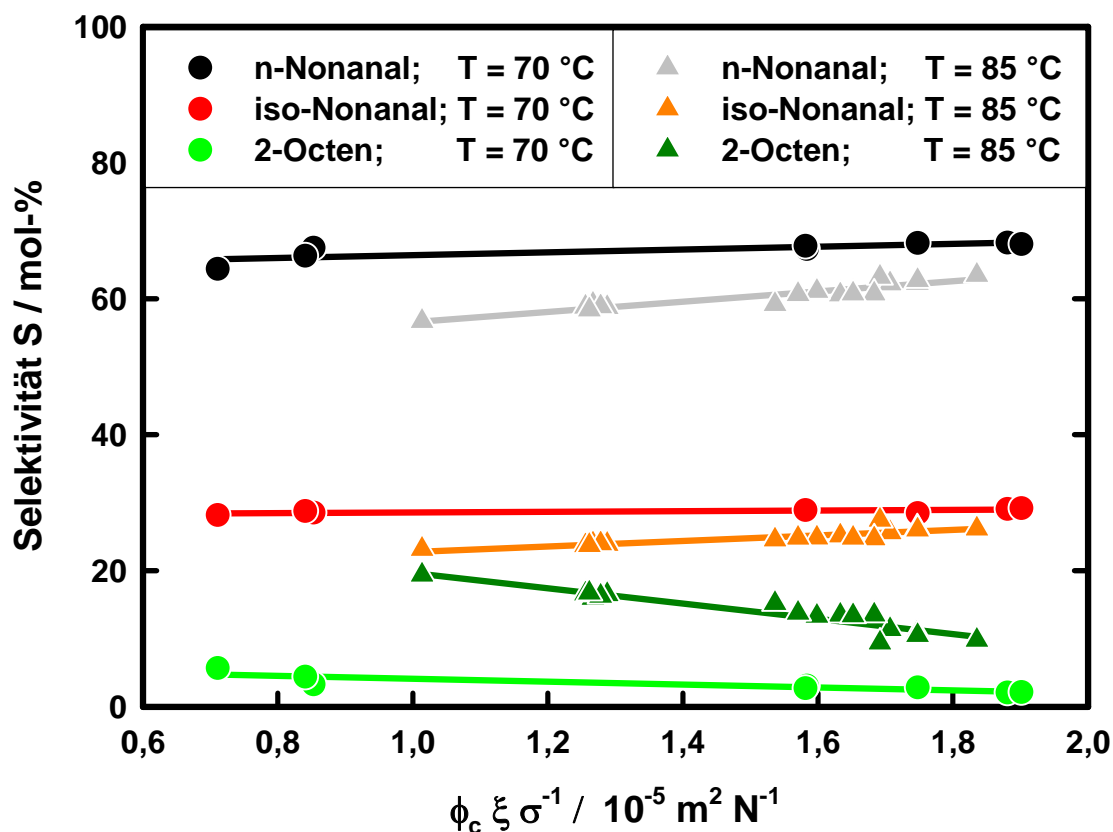
Die Gleichung (31) stellt einen Zusammenhang der Grenzfläche mit dem Tensidvolumenanteil ϕ_c her. Bei Gültigkeit des Ausdrucks muss der Zusammenhang zwischen der Selektivität und der Grenzfläche gegeben sein. Abb. 6.43 zeigt diese Beziehung bei verschiedenen Temperaturen. Die Versuche bei 100 °C wurden nicht berücksichtigt, da sich aufgrund der hohen Umsätze Veränderungen der Selektivität ergeben haben.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Tensid: Lut.[®] ON 70

Abb. 6.43: Zusammenhang von Selektivität und Grenzfläche, repräsentiert durch die Parametergruppe $\phi_c \xi \sigma^{-1}$

In Abb. 6.44 ist ein Vergleich der Selektivitäten der wichtigsten Produkte bei 70 °C und 85 °C zu sehen. Wie auch schon in Abb. 6.42 zu sehen war, steigt die Änderung der Selektivität über der Grenzschicht mit der Temperatur an. Bei 70 °C kommt es nur in sehr geringem Umfang zur Bildung des unerwünschten 2-Octens. Soll die gleiche Selektivität bei höherer Temperatur erreicht werden, muss die Grenzfläche deutlich vergrößert werden.

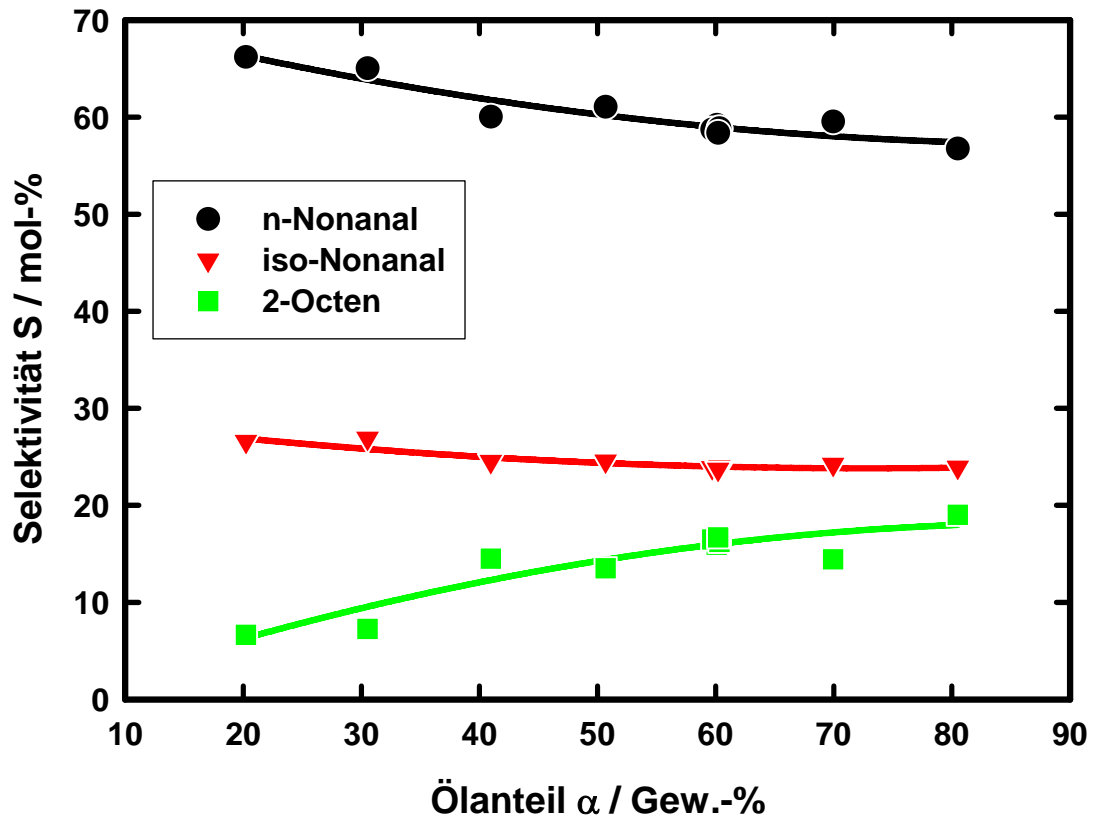


Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Tensid: Lut.[®] ON 70

Abb. 6.44: Selektivitäten der Hauptprodukte

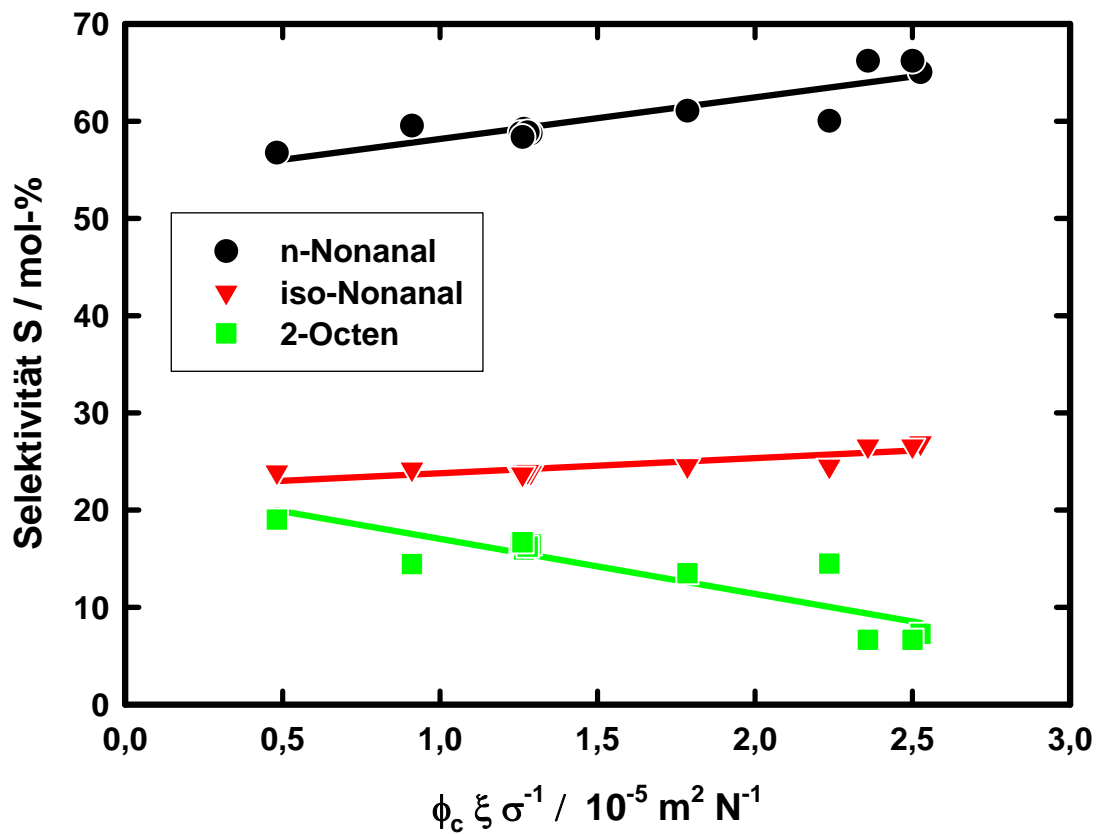
Die Anteile der organischen und der wässrigen Phase haben ebenfalls einen Einfluss auf die gebildete Grenzschicht und somit auf die Selektivität. Abb. 6.45 zeigt die Selektivitäten bei Variation des Ölanteils. Wiederum ist es möglich die Grenzfläche über Gleichung (32) zu berechnen. Trägt man die Selektivitäten über der berechneten Grenzfläche auf, erhält man einen linearen Zusammenhang (Abb. 6.46). Mit steigender Austauschfläche steigt erwartungsgemäß auch die Selektivität.

Bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen wirkt sich die Veränderung von α unterschiedlich aus (Abb. 6.47). Da die Gleichung (32) zur Berechnung der Grenzfläche neben den Ölanteilen auch die Tensidkonzentration mit beachtet, erhält man eine überwiegend lineare Beziehung zwischen der Selektivität und der Grenzfläche (Abb. 6.48). Im Gegensatz zu dem in Abb. 6.47 gezeigten Zusammenhang bewirken unterschiedliche Tensidkonzentrationen keine veränderten Selektivitäten. Zur Vorhersage der Selektivität sind demnach nicht die Anteile der Phasen oder die Tensidkonzentration entscheidend, sondern die geschaffene Grenzfläche.



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; γ : 0,1; T: 85°C; P: 70 bar; Tensid: Lutensol® ON 70

Abb. 6.45: Zusammenhang von Selektivität und Ölanteil



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; γ : 0,1; T: 85°C; P: 70 bar; Tensid: Lutensol® ON 70

Abb. 6.46: Zusammenhang von Selektivität und Grenzfläche

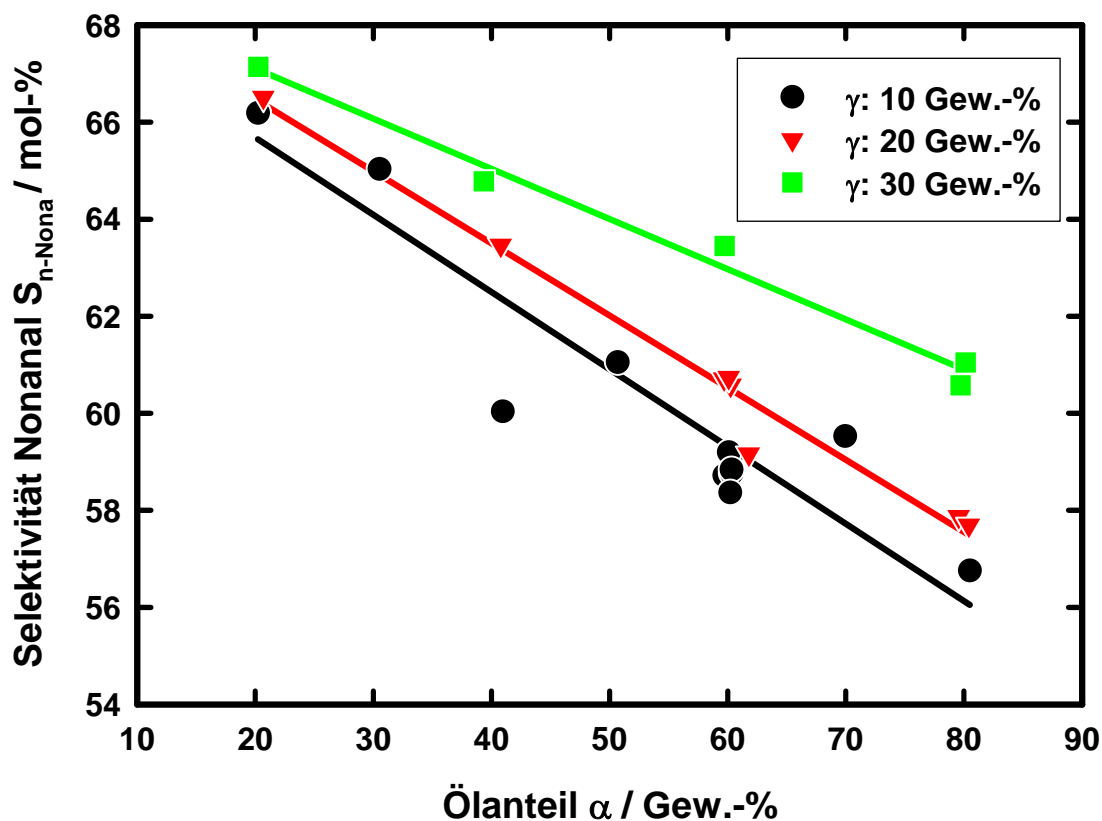


Abb. 6.47: Selektivitäten bei Variation von α und γ

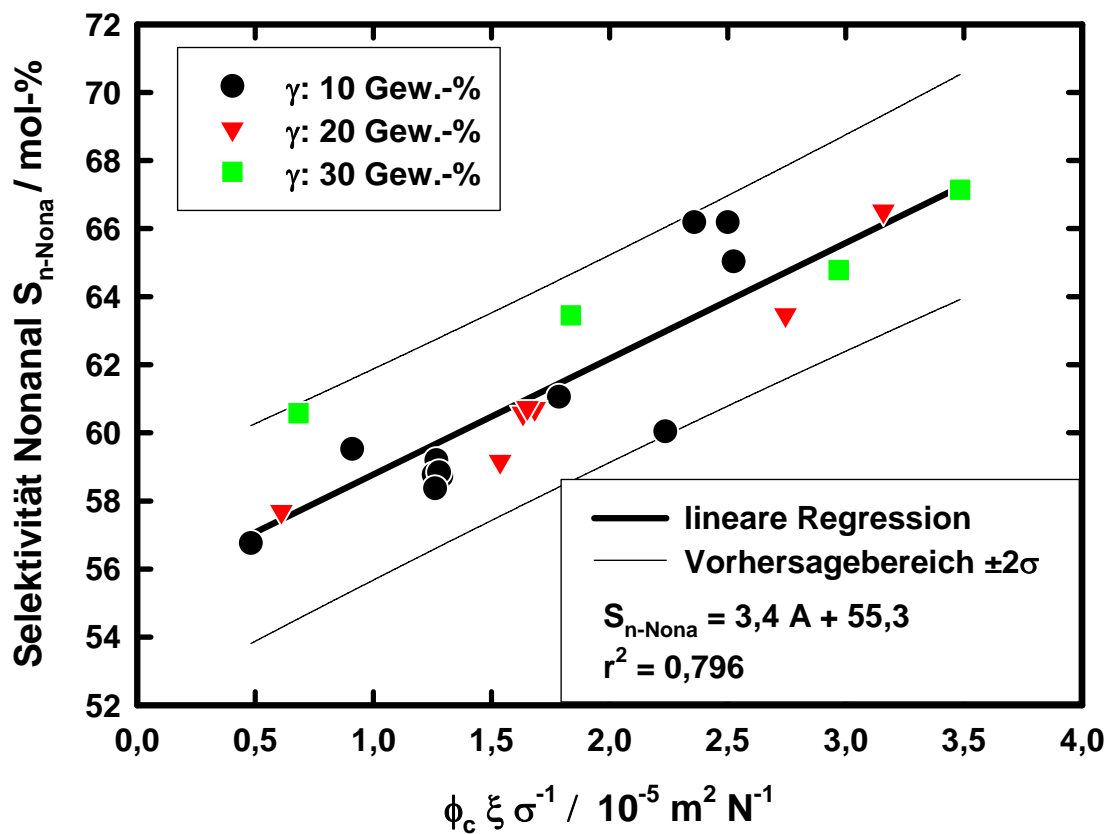
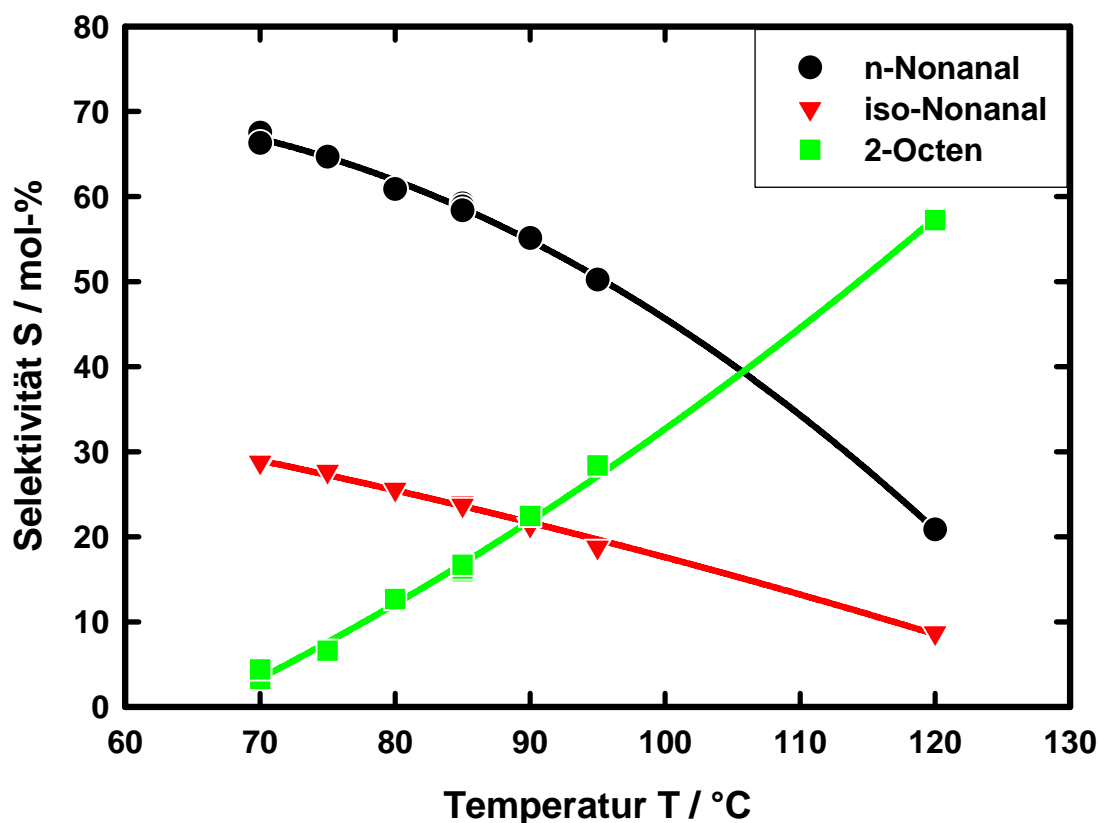


Abb. 6.48: Zusammenhang der Grenzfläche und Selektivität bei Variation von α und γ

Der negative Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der Hydroformylierung wurde schon an mehreren Stellen diskutiert. Analog zu Versuchen ohne Tensid (Abb. 6.40) wird die Isomerisierung zum 2-Octen bei hoher Temperatur zur Hauptreaktion. Allerdings tritt dieser Effekt erst bei höherer Temperatur auf. An den unterschiedlichen Steigungen der n-Nonanal und der iso-Nonanal Selektivitäten kann man den Einfluss der Temperatur auf das n/iso-Verhältnis ablesen (Abb. 6.49).



Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; γ : 0,1; P: 70 bar; Tensid: Lutensol® ON 70

Abb. 6.49: Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten

Trotzdem hat sich gezeigt, dass das n/iso-Verhältnis als Maß für die Selektivität der Reaktion ungeeignet ist. Durch die Konkurrenz der Isomerisierung mit der Bildung von iso-Nonanal haben die Reaktionen mit der niedrigsten ChemoSelektivität die höchste n/iso-Selektivität (Abb. 6.50).

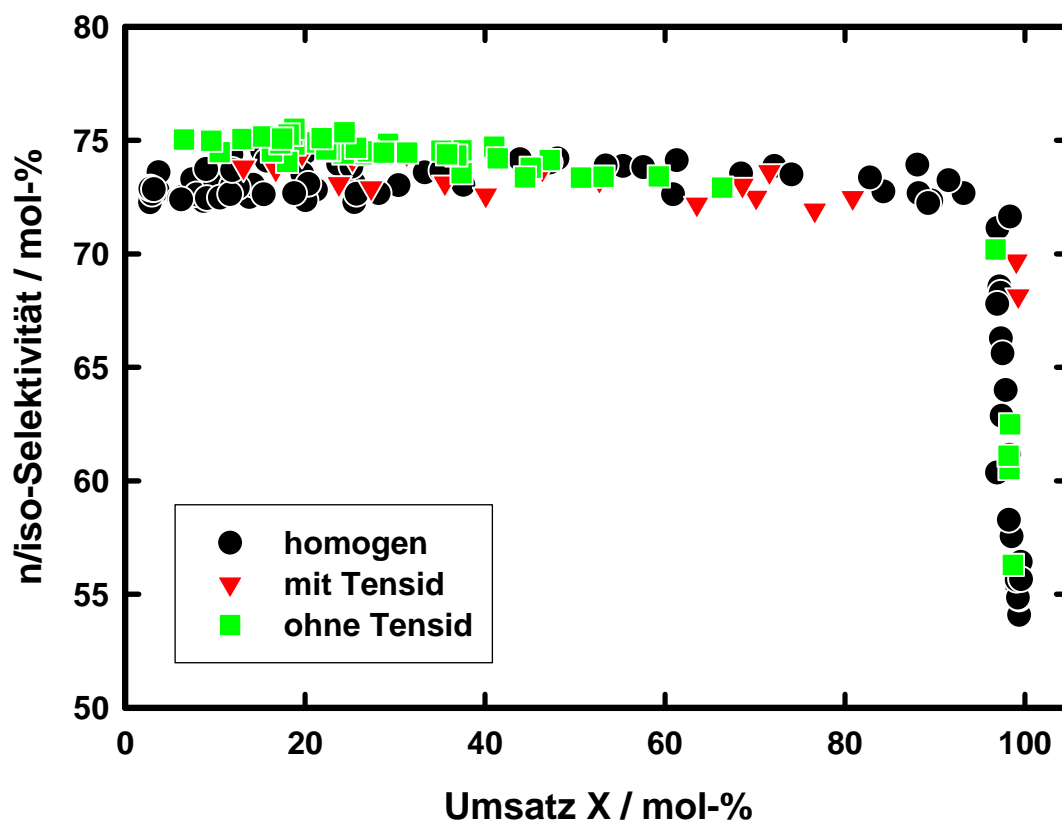


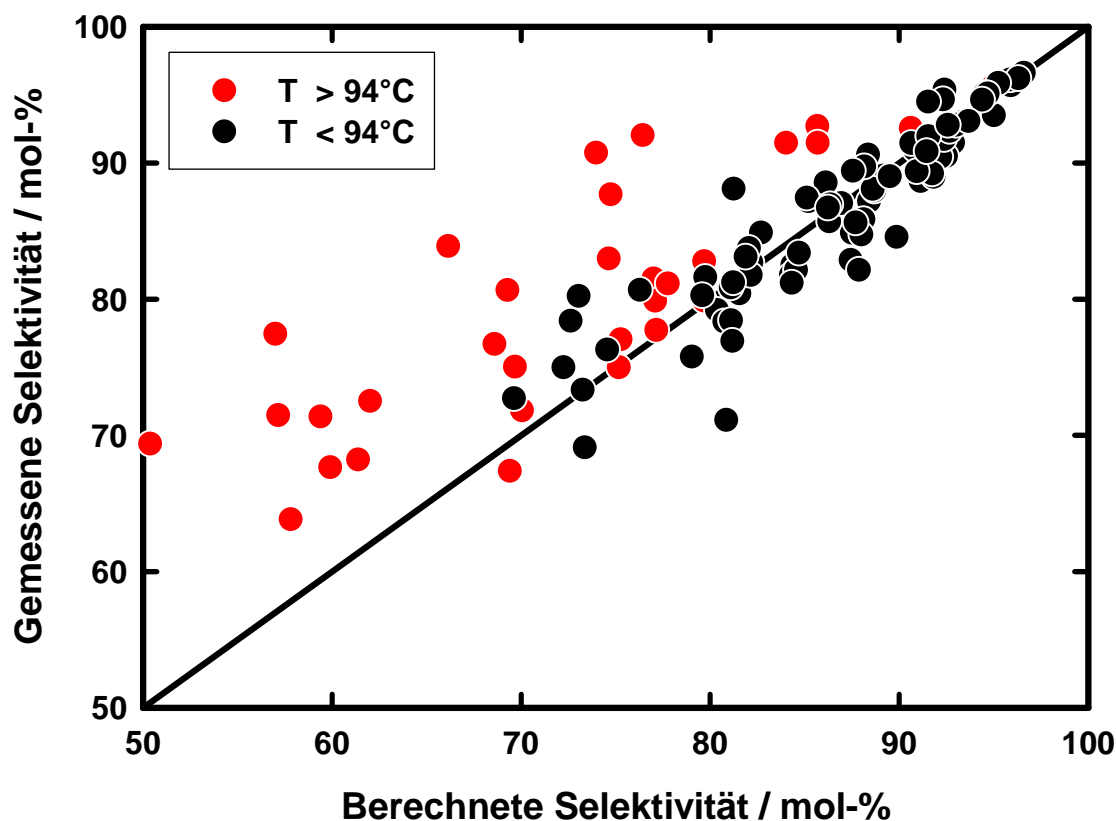
Abb. 6.50: n/iso-Verhältnisse in verschiedenen Reaktionsumgebungen bei 100 °C

Kommt es während der Reaktion zu einer starken Bildung von 2-Octen, sinkt das n/iso-Verhältnis stärker mit dem Umsatz als bei selektiven Reaktionen, da die Hydroformylierung von 2-Octen einen hohen Einfluss hat. Bei solchen Reaktionen und bei hohen Umsätzen kann die n/iso-Selektivität nicht unabhängig vom Umsatz betrachtet werden.

Die Gleichung zur Berechnung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (36) unterscheidet zwischen der Hydroformylierung und Isomerisierung. Da die Geschwindigkeit beider Reaktionen bekannt ist, kann aus ihnen die Chemoselektivität der Hydroformylierung gegenüber der Isomerisierungsreaktion des gesamten Prozesses berechnet werden:

$$S = \frac{r - r_{Isom.}}{r} \quad (37).$$

Der Parity-Plot der gaschromatographisch ermittelten Selektivitäten mit denen nach (37) berechneten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung für Reaktionen unter 94°C (Abb. 6.51). Für diese Darstellung wurden dieselben Reaktionen herangezogen, die in Kapitel 6.4.4 für die Berechnung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit verwendet werden.



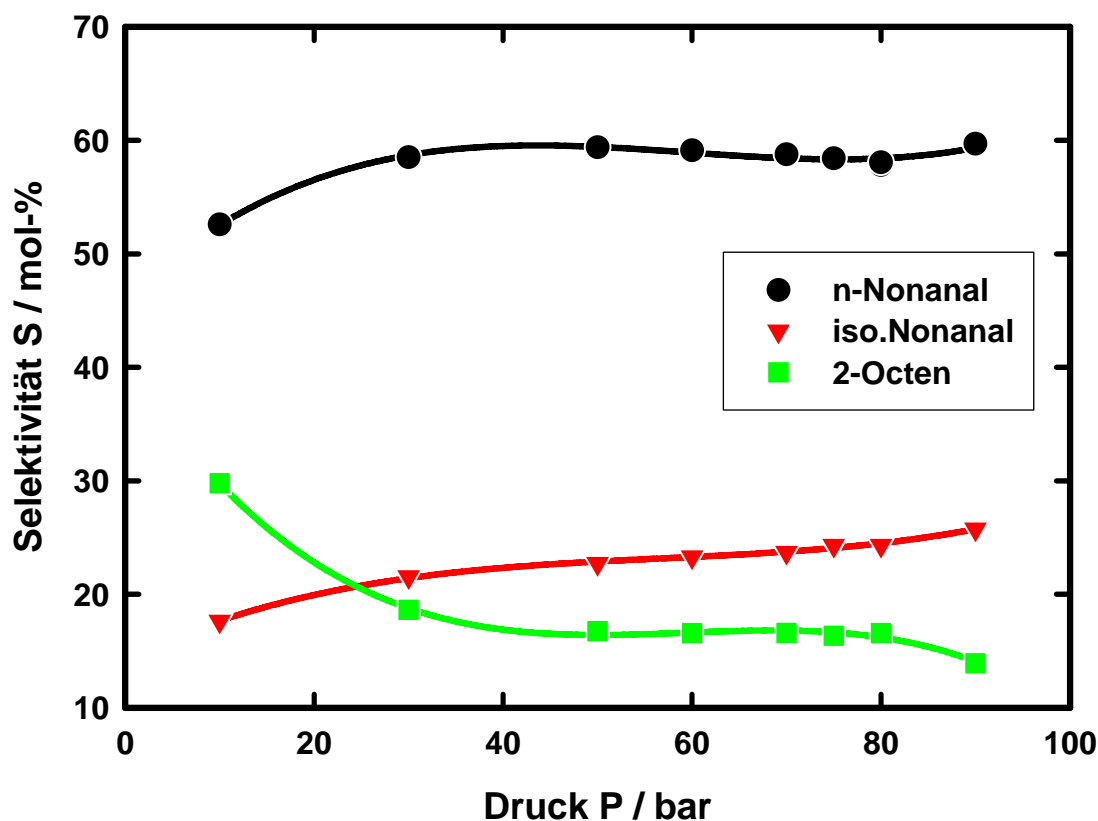
Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; P: 70 bar; Olefin: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70

Abb. 6.51: Parity-Plot der Chemoselektivitäten

Bei Reaktionen höherer Temperatur ist die Hydroformylierung von 2-Octen schon so schnell, dass es messbar abreagiert. Nach der Reaktion ist es nicht mehr nachweisbar. Diese Reaktion wird in dem Modell nicht erfasst, so dass die gemessenen Selektivitäten deutlich höher ausfallen, als die berechneten.

Neben der Größe der Grenzschicht hat die Veränderung der Ligandensphäre des Katalysators einen Einfluss auf die Selektivität. Durch Änderung der TPPTS-Konzentration oder des CO-Partialdrucks kann das Ligandengleichgewicht der Phosphine und Carbonyle gesteuert werden. Die Anwesenheit und Anzahl der Phosphine im aktiven Katalysator hat eine entscheidende Bedeutung auf die Selektivität.

Die Variation des Drucks hat eine geringere Wirkung auf die Selektivität. Ab einem Synthesegasdruck von 30 bar, bleibt die Selektivität zum n-Nonanal konstant (Abb. 6.52).

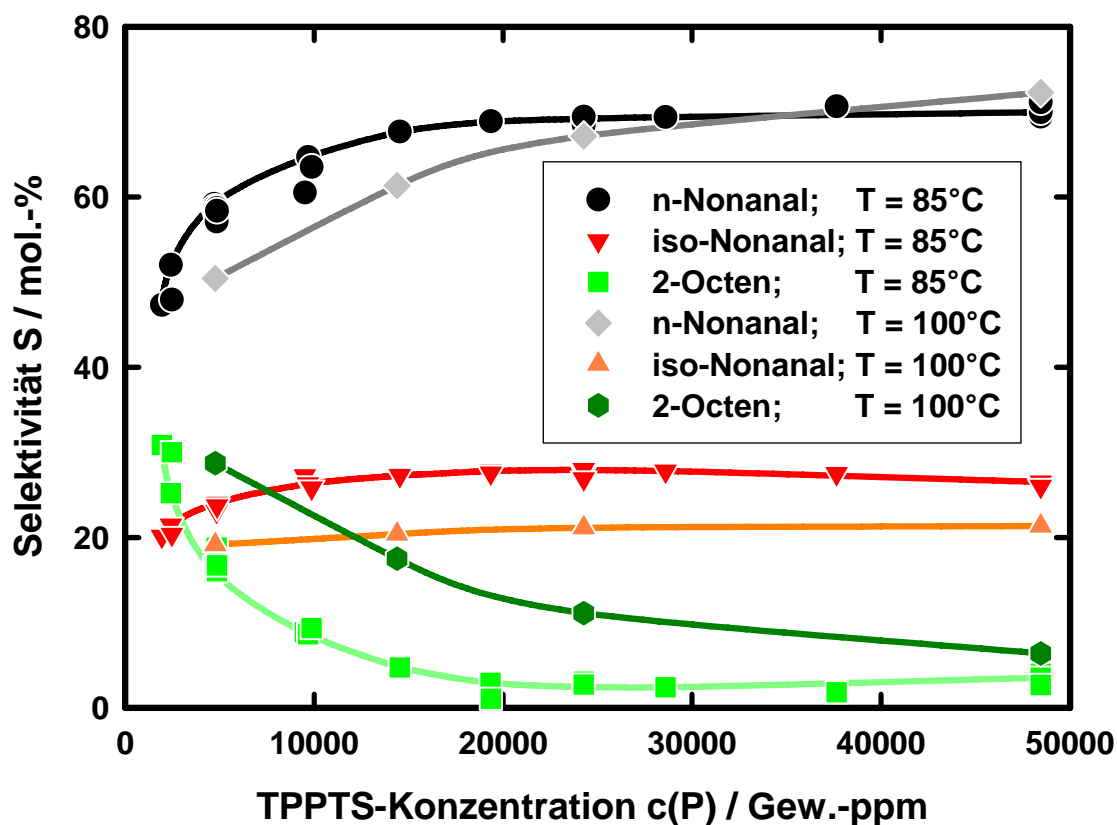


Bedingungen: Rh-Konz.: 100 ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; γ : 0,1; T: 85°C; Tensid: Lutensol® ON 70

Abb. 6.52: Selektivität bei Variation des Drucks

Die Verschiebung des Ligandengleichgewichtes auf die Carbonylseite bewirkt die Steigerung der Selektivität zum iso-Nonanal. Durch die geringere sterische Belastung des Katalysatorkomplexes kann dieses vermehrt gebildet werden, und die Reaktion des 2-Octens zum iso-Nonanal wird ebenfalls erleichtert. Bei niedrigem Druck ist die Konzentration des Synthesegases in der wässrigen Phase so gering, dass die Isomerisierung stark an gewicht gewinnt. BARICELLI et al. (2004) beobachten bei der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Hexen bei niedrigem Druck ebenfalls eine starke Isomerisierung.

Die Konzentration des TPPTS wurde in weitem Rahmen variiert. In Abb. 6.53 wurden nur Reaktionen mit einem Umsatz von unter 95% berücksichtigt, da hier die Reaktion des 2-Octens noch keinen so starken Einfluss hat. Die dargestellten Versuche haben neben der veränderten TPPTS-Konzentration auch unterschiedliche Rhodiumkonzentrationen, dies hat aber keinen Einfluss auf die Selektivität.



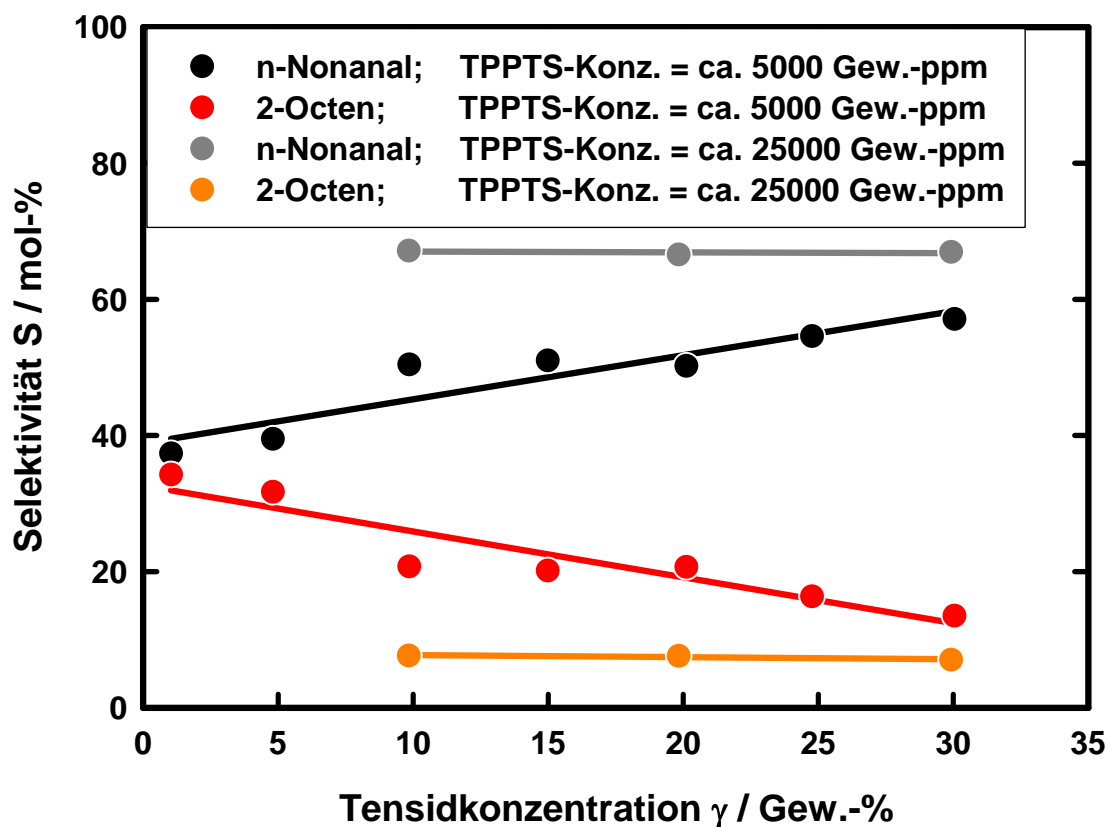
Bedingungen: α : 0,6; γ : 0,1; Olefin: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70

Abb. 6.53: Selektivität bei Variation der TPPTS-Konzentration

Bei 85°C hat die TPPTS-Konzentration ab ca. 20000 Gew.-ppm keinen Einfluss auf die Selektivitäten. Der Anteil an 2-Octen ist sehr gering. Die Selektivität ist hier ähnlich wie bei der einphasigen Reaktion. Ab dieser Ligandkonzentration kann davon ausgegangen werden, dass kein Katalysator mehr in der organischen Phase vorliegt, sondern die Reaktion nur noch an der flüssig/flüssig Grenzschicht stattfindet.

Ist die Temperatur höher, wird dieser Punkt erst später erreicht, da das Ligandengleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite des Carbonyls verschoben wird.

Bei sehr hoher TPPTS-Konzentration hat die Vergrößerung der Grenzfläche keinen Einfluss mehr auf die Selektivität, da die Reaktion nicht in der organischen Phase stattfindet (Abb. 6.54). Der Anteil der Reaktion an der Grenzschicht kann also nicht mehr gesteigert werden.



Bedingungen: P/Rh-Verh.: 10:1; α : 0,6; T: 100 °C; Olefin: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70

Abb. 6.54: Selektivitäten bei Variation der TPPTS-Konzentration und γ

Die in Kapitel 6.4.4 angenommenen Voraussetzungen zur Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit und die aus den Ergebnissen gemachten Vorhersagen haben sich auch bei der Betrachtung der Selektivität als tragfähig erwiesen.

- Solange noch Rhodium in der organischen Phase vorliegt, erhöht die Vergrößerung der Grenzfläche die Selektivität (Abb. 6.54).
- Die nach Gleichung (31) empirisch ermittelte Grenzfläche zeigt einen linearen Zusammenhang zu der Selektivität (Abb. 6.48).
- Die separate Betrachtung der Hydroformylierungs- und der Isomerisierungsreaktion erlaubt die Berechnung der Selektivität aus den Versuchsparametern (Abb. 6.51).

Somit kann Gleichung (36) nicht nur für die Bestimmung der Aktivität sondern auch in der Selektivitätsberechnung verwendet werden.

7 Zusammenfassung

Ein Problem der homogenen Katalysatorforschung ist der verlustfreie Wiedereinsatz des Katalysators. Bei der Hydroformylierung von 1-Propen wurde es gelöst, indem eine wässrige Katalysatorphase eingeführt wurde, die vom organischen Produkt durch einfache Phasenseparation getrennt werden kann. Höhermolekulare Olefine weisen zu geringe Wasserlöslichkeiten auf, um dieses Konzept übernehmen zu können. Durch Zugabe eines Tensides kann jedoch eine Vergrößerung der Phasengrenzfläche erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Hydroformylierung von 1-Octen in Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden der Stoffklasse Alkylpolyethylenglycolether (Marke: Lutensol®) im Hinblick auf Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität untersucht. Um bei möglichst anwendungsnahen Bedingungen zu arbeiten, wurde der industriell gut eingeführte Rhodium Katalysator mit dem wasserlöslichen Liganden Triphenylphosphin-trinatriumsulfonat (TPPTS) verwendet.

Durch den Einsatz der Lutensol®-Tenside kann die Aktivität im Vergleich zu tensidfreier Reaktionsführung um bis zu dem Faktor 80 erhöht werden (Tabelle 6.4). Die Geschwindigkeit liegt damit in der Größenordnung industriell angewandter Prozesse (Tabelle 6.5). Kritisch zu betrachten sind allerdings die großen Mengen an Tensid, die teilweise eingesetzt werden müssen; allein durch ihr Volumen bewirken sie eine Verringerung der Raum-Zeit-Ausbeute.

Die Analyse des Einflusses des Phasenzustandes der Mikroemulsion auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat gezeigt, dass sich die besten Resultate in der Mitte des Phasenfisches erzielen, wo die Grenzflächenspannung den niedrigsten Wert erreicht und die Grenzfläche maximal wird. Für eine industrielle Anwendung muss demnach ein Tensidsystem gefunden werden, welches bei der gewünschten Temperatur und den angestrebten Phasenanteilen ein Minimum der Grenzflächenspannung aufweist. Dabei muss die eventuelle Änderung der Hydrophobie der Edukt/Produkt-Phase während der Reaktion mit beachtet werden. Grundsätzlich gilt, dass die Größe der Grenzfläche mit der Menge des eingesetzten Tensids steigt. Allerdings ist die Steigerung der Austauschfläche weniger effektiv bei großem organischen Phaseanteil, so dass hier ein Optimum zwischen großer Grenzfläche und aktivem Reaktionsvolumen gefunden werden muss.

Die Konzentration des Katalysators in der wässrigen Phase hat bei Reaktionen ohne Tensid keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wird die Grenzfläche durch ein Tensid stark erhöht so wird die Rhodiumkonzentration mitbestimmend. Einen größeren Einfluss auf

die Reaktionsgeschwindigkeit hat die Ligandkonzentration. Sie bestimmt das Koordinationsverhältnis des Phosphin- und Carbonylliganden am Metall und damit auch die Reaktivität des Komplexes. Über dieses Ligandengleichgewicht wird auch die Verteilung des Rhodiums zwischen der organischen und wässrigen Phase bestimmt, welches ebenfalls einen großen Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität hat.

Die vorgestellte Gleichung zur Modellierung der Reaktionskinetik beschreibt den Einfluss der wichtigsten Reaktionsparameter, sowie der Grenzflächenspannung auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (Kapitel 6.4.4) und die Selektivität (Kapitel 6.6.3). Es hat sich gezeigt, dass der Katalysator an zwei Reaktionsorten aktiv ist. An der flüssig-flüssig-Phasengrenze, wo hauptsächlich Hydroformylierungen ablaufen und im Kern der organischen Phase. Hier arbeitet der Katalysator deutlich unselektiver, mit einem hohen Anteil der Doppelbindungsisomerisierung. Der Aufbau der Modellgleichung folgt dieser Aufteilung der Reaktion auf zwei Reaktionsorte und beschreibt in einer Teilgleichung die Hydroformylierungsreaktion an der Grenzfläche und in der anderen Teilgleichung die Isomerisierung im Kern der organischen Phase. Die berechnete Aktivierungsenergie der Reaktion in der organischen Phase zeigt fast genau den doppelten Wert der Reaktion an der Grenzfläche. Dies entspricht der Erwartung für Reaktionen mit und ohne Transportlimitierung.

Das Modell kommt im Gegensatz zu den bisherigen kinetischen Modellen mit nur einer geringen Anzahl an Modellparametern aus. Es ist ein nützliches Werkzeug zur Berechnung der Aktivität und Selektivität zweiphasiger mizellarer Hydroformylierungen. Mit geringfügigen Änderungen sollte auch die Übertragung auf andere Reaktionen möglich sein.

Bei der Selektivität ist die Reaktionsumgebung sehr entscheidend. Einphasige Reaktionen zeigen die besten Selektivitäten. Die zweiphasigen Reaktionen ohne tensidischen Zusatz bilden eine geringe Grenzfläche zwischen den Flüssigphasen, so dass die Reaktion an der Grenzfläche nur eine untergeordnete Rolle spielt. Da die Reaktion in der organischen Phase ausschlaggebend ist, sind die Selektivitäten niedrig und der Einfluss der Katalysatorkonzentration oder -koordination auf die Selektivität ist sehr gering. Nur die Temperatur hat von den untersuchten Parametern eine Auswirkung (Kapitel 6.6.2).

Wenn die Grenzfläche durch ein Tensid deutlich erhöht wird, gewinnt auch die Grenzflächenreaktion an Bedeutung. Da hier die selektivere Reaktion abläuft, steigt die Selektivität. Die Selektivitäten der zweiphasigen Reaktion mit Tensid liegen, abhängig von der erzeugten Grenzfläche, zwischen der homogenen Reaktion und der einphasigen

Versuchsführung ohne Tensid (Abb. 7.1). Weiterhin wird eine höhere Selektivität erreicht, wenn das Ausbluten des Katalysators in die organische Phase verhindert werden kann.

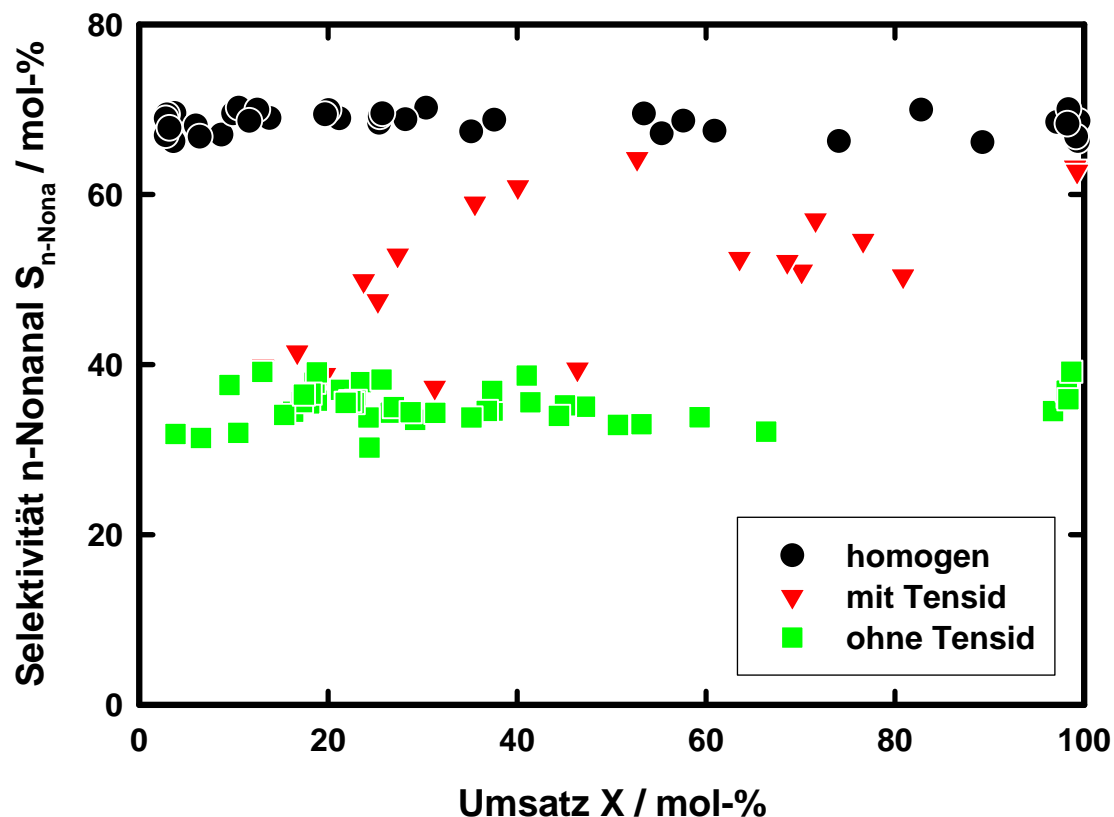


Abb. 7.1: Selektivitäten in verschiedenen Reaktionsumgebungen

Atomabsorptionsspektroskopische Messungen nach der Reaktion haben gezeigt, dass sich bei den Standardkonzentrationen des Katalysators und des Liganden (Rh-Konz. 100 ppm, P/Rh-Verhältnis 10:1) nach Entspannen und Abkühlen kein Rhodium in der organischen Phase verbleibt (Tabelle 6.10). Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die industrielle Anwendung des Verfahrens. Um ein Ausbluten sicher ausschließen zu können, sollte bei hohen Ligandkonzentrationen gearbeitet werden.

Versuche zur Wiederverwendung der Katalysatorlösung haben sich als schwierig erwiesen, da eine sauerstofffreie Abtrennung der Katalysatorlösung nach Beendigung der Reaktion nicht durchgeführt werden konnte. Auch ist die Problematik der Tensidabtrennung noch nicht vollständig untersucht. Die Menge des Tensids, das in der organischen Phase verbleibt, ist nicht bekannt. Weitergehende Untersuchungen sollten die Langzeitstabilität des Katalysators und die Wiedereinsetzbarkeit der wässrigen Phase zum Ziel haben.

8 Literatur

- ALLUM, K. G.; HANCOCK, R. D.; HOWELL, I. V.; PITKETHLY, R. C.; ROBINSON, P. J.: *J. Catal.* **43** (1976) 322
- AUCH-SCHWELG, B.; KOHLPAINTNER, CH. W.: *Chem. i. u. Zeit* **35** (5) (2001) 306-312
- BAHRMAN, H.; BACH, H.: Oxo Synthesis. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Online Edition (2002)
- BAHRMANN, H.; BOGDANOVIC, S.: Higher Olefins. In: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* Wiley-VCH (1998) 306
- BAHRMANN, H.; HAHN, H.-D.: 2-Ethylhexanol. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Online Edition (2002)
- BARICELLI, P.J.; LUJANO, E.; MONDRONO, M.; MARRERO, A.C.; GARCÍA; FUENTES, A.; SÁNCHEZ-DELGADO, R. A.: *J. Organomet. Chem.*, **689** (2004) 3782-3792
- BEHR, A.: Hydrocarbons. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Online Edition (2000)
- BEHR, A.; OBST, D.; SCHULTE, CH.: *Chem. Ing. Tech.* **76** (7) (2004) 904
- BELLER, M.; CORNILS, B.; FROHNING, C.D.; KOHLPAINTNER, C.W.: *J. Mol. Cat.* **104** (1995) 17-85
- BELLER, M.; ZIMMERMANN, B.; GEISLER, H.: *Chem Eur. J* **5** 4 (1999) 1301
- BELLER, M.; ZIMMERMANN, B.; GEISLER, H.: *Chem. Eur. J.* **5** (4) (1999) 1301
- BEYER, C.; MUBARAK, K.: *Pharm. unserer Zeit* **12** (2) (1983) 55-60
- BHANAGE, B.M.: Ph. D. Thesis, University of Pune (1995)
- BINKS, B.P.; MEUNIER, J.; ABILLON, O.; LANGEVIN, D.: *Langmuir* **5** (1989) 415
- BISCHOFF S.; WEIGT A.; KANT M.; SCHÜLKE U.; LÜCKE B.: *Catal. Today* **36** (1997) 273-284
- BISCHOFF, S.; KANT, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000), S. 4808-4913.
- BORRMANN, T.; ROESKY, H.; RITTER, U.: *J. Mol. Catal. A: Chemical* **153** (2000) 31-48.
- BOTTEGHI, C.; GANZERLA, R.; LENARDA, M.; MORETTI, G.: *J. Mol. Catal.* **40** (1987) 129

- BREZESINSKI, G.; MÖGEL, H.-J.: *Grenzflächen und Kolloide*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 1993
- BROWN, C.K.; WILKINSON, G.: *J. Chem. Soc. A* (1970) 2753
- BUNN B.B.; BARTIK, T.; BARTIK, B.; BEBOUT, W. R.; GLASS, T. E.; HANSON, B. E.: *J. Mol. Catal.* **94** (1994) 156
- CAVALIERI D'ORO, P.; RAIMONDO, L.; PAGANI, G.; MONTRASI, G.; GREGORIO, G.; ANDREETTA, A.: *Chim. Ind. (Milan)* **62** (1980) 572
- CHAUDHARI, R.V.; BHANAGE B.M.: Kinetics. In: *Aquaous-Phase Organometallic Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH (1998) 283
- CORNILS, B.; BELLER, M.; FROHNING, C. D.; KOHLPAINTNER, C. W.: *J. Mol. Catal. A:Chem.* **104** (1995) 17
- CORNILS, B.; HERRMANN, W.A.: Introduction. In: *Applied homogenous Catalysys with organometallic compounds*. Weinheim: Wiley-VCH (1996) 3
- CORNILS, B.; HERRMANN, W.A.: Introduction. In: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH (1998) 1
- DAHLENBURG, L.; MIRZAEI, F.; YARDIMCIOGLU, A.Z.: *Naturforsch.* **37b** (1982) 310
- DE GENTES, P. G.; TAUPIN, C., J.: *Phys. Chem.* **86** (1982) 2294
- DESHPANDE, R. M.; PURWANTO, P.; DELMAS, H.; CHAUDHARI, R. V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 3927-3933.
- DESHPANDE, R.M.; CHAUDHARI, R.V.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) 1996-2002
- DESHPANDE, R.M.; PURWANTO, H.; DELMAS, H.; CHAUDHARI, R.V.: *I & EC Res.* **35** (1996) 3927
- DIVEKAR, S.S.; DESHPANDE, R.M.; CHAUDHARI, R.V.: *Catal. Let.* **21** (1993) 191-200
- DÖRFLER, H.-D.: *Grenzflächen und Kolloidchemie*. Weinheim: VCH (1994)
- EASTMAN KODAK Patente (a) (T.J. Devon, G.W. Phillips, T.A. Puckette, J.L. Stavinoha, J.J. Vanderbilt), PCT Int. Appl. WO 87/ 07 600 (1987); *Chem. Abstr.*, 109, 8397 (1988). (b) T.J. Devon, G.W. Phillips, T.A. Puckette, J.L. Stavinoha, J.J. Vanderbilt, US 4.694.109 (1987); *Chem. Abstr.*, 108, 7890 (1988). (c) T.A. Puckette, T.J. Devon, G.W. Phillips, J.L. Stavinoha, US 4.879.416 (1989); *Chem. Abstr.*, 112, 217.269 (1990). (d) J.L. Stavinoha.

- G.W. Phillips, T.A. Puckette, T.J. Devon, EP EP 0.326.286 (1989); *Chem. Abstr.*, 112, 98.823 (1990)
- EMIG G.; KLEMM, E.: *Technische Chemie*. Berlin: Springer-Verlag (2005) 154
- FELL, B.: *Tenside Surf. Det.* **35** (1998) 326-337
- FELL, B.; PAPADOGIANAKIS, G.: *Journal of Molecular Catalysis* **66** (1991) 143-154
- FROHNING, C.D.; KOHLPAINTNER, CH.W.: Carbon Monoxide and Synthesis Gas Chemistry. In: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Weinheim: Wiley-VCH (1996) 29
- FROHNING, C.D.; KOHLPAINTNER, CH.W.: Lower Olefins. In: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*. Weinheim: VCH (1998) 294-306
- GOTTWALD, W.: *GC für Anwender*. Weinheim: VCH (1995)
- GRIFFIN, W.C.: *J. Soc. Cosmet. Chem.* **5** (1954) 249
- HABER, S.: Fine Chemicals Syntheses in: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH (1998) 440
- HAGEN, J.: *Technische Katalyse*. Weinheim: VCH (1996)
- HANSON, H.; DING, H.; BARTIK, T.; BARTIK, B.: *Organometallics* **13** (1994) 3761
- HAUMANN, M.; YILDIZ, H.; KOCH, H.; SCHOMÄCKER, R.: *Appl. Catal. A: General*, **236** (2002) 173-178
- HAUMANN, M.: Dissertation, TU Berlin (2001)
- HAYASHI, T.; KUMADA, M.; TAMAO, K.; MATSUMOTO, H.; MIYAKE, N.; YAMAMOTO, H.: *Tetrahedron Lett.* **16** (1977) 1389
- HAYMON, B.L.; VAN ASSELT, A.; BECK, G.R.: *Ann. New York Acad. Sci.* **415** (1984) 159
- HECK, R.F.; BRESLOW, D.S.: *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4023
- HELFRICH, W.: *Z. Naturforsch.* **28c** (1973) 693
- HERRMANN, W. A.; KOHLPAINTNER, CH. W.: *Angew. Chem.* **105** (1993) 1588-1609
- HERRMANN, W.A.: Pioniere, Visionäre, Patente. Festvortrag zum 75. Gründungsjubiläum der Ruhrchemie AG Oberhausen, 28. Oktober 2002
- HOECHST AG (Bahrmann, H., Lappe, P.), EP 0 602 463 B1 (1993).
- HOECHST AG (Bogdanovic, S., Kühlein, K.), DE 197 42 305 A1 (1997).

- HORVÁTH, I.: *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 641-650.
- HORVÁTH, I.; KASTRUP, R. V.; OSWALD, A. A.; MOZELESKI, E. J.: *Catal. Lett.* **2** (1989) 85.
- HSU, C.Y.; ORCHIN, M.: *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 155
- JAHN, W.; STREY, R.: *J. Phys Chem.* **92** (1988) 2294-2301
- JÁUREGUI-HAZA, U. J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E.; KALCK, P.: *Catal. Today* **79-80** (2003) 409
- JESSOP, P. G.; IKARIYA, T.; NOYORI, R.: *Chem. Rev.* **99** (1999) 475-493.
- JOHNSON MATTHEY plc (Russel, M. J. H., Murrer, B. A.), DE 31 35 127 C2 (1981).
- KAHLWEIT, M.: *Tenside Surf. Det.* **30** (2) (1993) 83
- KAINZ, S.; KOCH, D.; BAUMANN, W.; LEITNER, W.: *Angew. Chem.* **109** (1997) 1699-1701.
- KEIM, W.; WASSERSCHIED, P.: *Angew. Chem.* **112** (2000) 3925
- KNICKERBOCKER, B.M.; PESHEK, C.V.; SHINODA, K.; DAVIS, H.T.: *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1984
- KNOCH, W.; SCHOMÄCKER, R.: *Reactions in Compartmentalized Liquids*. Berlin: Springer Verlag (1989)
- KOHLPAINTNER, CH.; SCHULTE, M.; FALBE, J.; WEBER, J.: Aldehydes, Aliphatic and Aromatic. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH (2002) Online Edition
- KUPKA, J: Diplomarbeit, TU Braunschweig (2000)
- LADE, M.: Dissertation, Technische Universität Berlin (2000)
- LARPENT, C.; DABARD, R.; PATIN, H.: *New J. Chem.* **12** (1988) 907-913
- LECKEL, D.O.: Dissertation RWTH Aachen (1993)
- LEE, L.T.; LANGEVIN, D.; MEUNIER, J.; WONG, K.; CABANE, B.: *Prog. Colloid Polym. Sci.* **81** (1990) 209
- LEITÃO, H.; SOMOZA, A.M.; TELO DA GAMA, M. M.; SOTTMANN T.; STREY, R.: *J. Chem. Phys.* **105** (7) (1996) 2875
- LUFT, G.: *Chem. Ing. Tech.* **63** (1991) 659-667
- LUFT, G.; RITTER, G.: *Chem. Ing. Tech.* **58** (1986) 688-694
- MIYAGAWA, C.: Dissertation, TU Braunschweig (2000)

- MÜNNICH, CH.: Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (2000)
- NAWRATH, A.; ROTTLÄNDER, K.; SOTTMANN T.; STREY, R.; SIMON, C.: Poster Bunsentagung Frankfurt (2005)
- OXENO Olefinchemie GmbH (Wiese, K.-D., Protzmann, G., Koch, J., Röttger, D., Trocha, M.), DE 199 25 384 A1 (1999).
- OXENO Olefinchemie Pressemitteilung 07.04.2000
- PRITZKOW, W.; RADEGLIA, R.; SCHMIDT-RENNER, W.: *J. f. prakt. Chemie*, **321** 5 (1979) 813
- PROTZMANN, G.; WIESE, K.D.: *Erdöl Erdgas, Kohle* **117** (5) (1997) 235-240
- PURWANTO, P.; DELMAS, H.: CATALYSIS TODAY **24** (1995) 135-140
- REHBINDER, P.A.: *Colloid J. USSR (Engl.)* **20** (1958) 493
- RENKEN, A.; VAN VYVE, F.: „Hydroformylation in reverse micellar systems“, *2nd Int. Symp. Catalysis in Multiphase Reactors*, Toulouse, (1998)
- RITTER, G.: Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1985)
- RUHRCHEMIE AG (Bahrmann, H., Cornils, B., Konkol, W., Lipps, W.), DE 3 412 335 A1 (1984).
- RUHRCHEMIE AG (Cornils, B., Bahrmann, H., Lipps, W., Konkol, W.) EP 173219 (1985)
- SCHLÜPEN, J.: Dissertation Universität Düsseldorf (2000)
- SCHOMÄCKER, R.: Habilitationsschrift; Universität Köln (1990)
- SCHOMBURG, G.: *Gas Chromatography*. Weinheim: VCH (1990)
- SCHULMAN, J.H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L.M.: *J. Phys. Chem* **63** (1959) 1677
- SELENT, D.; HESS, D.; WIESE, K.-D.; RÖTTER, D.; KUNZE, CH.; BÖRNER, A.: *Angew. Chem.* **113** (9) (2001) 1739
- SLAUGHT, L.H.; MULLINEAUX, R.D.: *J. Organometal. Chem.* **13** (1968) 469
- SOTTMANN, T. : Diplomarbeit, Universität Göttingen (1994)
- SOTTMANN, T.: Dissertation, Universität Göttingen (1997) ISBN 3-89712-094-1
- SPILGIES, J.H.: Dissertation, Universität Köln (1996)
- STANLEY, G. G.: Lecture „Organometallic Chemistry“ Louisiana State University (2005)
- STICKDORN, K.; SCHWUGER, M. J.; SCHOMÄCKER, R.: *Tenside Surf. Det.* **31** (4) (1994) 218

- STREY, R.: *Colloid Polm. Sci.* **272** (1994) 1005
- STUBENRAUCH, C.: Dissertation, Technische Universität Berlin (1997)
- TALMON, Y.; PRAGER, S.: *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 2984
- TRABOLD, P.: Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, (1989)
- ÜNVEREN, H. H. Y.: Dissertaiton, Technische Universität Berlin (2004)
- VAN LEEUWEN, P.W.N.M; CASEY, C.P.; WHITEKER, G.T.: Phosphines as Ligands. In: *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers (2000) 63
- VAN LEEUWEN, P.W.N.M.; BUHLING, A.; KAMER, P.C.J.: *J. Mol. Catal.* **98** (1995) 69-80
- VOLMER, M.: *Z. phys. Chem.* **125** (1927) 151
- VOLMER, M.: *Z. phys. Chem.* **206** (1957) 181
- WACHSEN, O.; HIMMLER, K.; CORNILS, B.: *Catalysis Today* **42** (1998) 373-379.
- WAGNER, O.: Dissertation, TU Clausthal (1994)
- WEISSERMEL, K.; ARPE H.-J.: *Industrielle Organische Chemie*. Weinheim: VCH (1998)
- WIDOM, B.: *Langmuir* **3** (1982) 12
- WIEBUS, E.; CORNILS, B.: *Chem.-Ing.-Tech.* **66** (1994) 916-923.
- WIESE, K-D.; MÖLLER, O.; PROTZMANN, G.; TROCHA, M.: *Catalysis Today* **79-80** (2003) 97
- WINSOR, P.A: *Trans. Faraday Soc.*, **44** (1948) 376-382

9 Anhang

Tabelle 9.1: Experimente zum Phasenverhalten

Öl	1-Octen	1-Octen	1-Octen	1-Octen	1-Octen(80%) /Nonanal(20%)	1-Octen(60%) /Nonanal(40%)	1-Octen(80%) /Nonanal(20%)	1-Octen(40%) /Nonanal(60%)	1-Octen	1-Octen	1-Octen	1-Octen	1-Octen
Tensid	Lut. [®] ON70	Lut. [®] ON70	Lut. [®] ON70	Lut. [®] ON70	Lut. [®] ON70	Lut. [®] ON70	Lut. [®] ON80	Lut. [®] ON80	Lut. [®] ON50	Lut. [®] ON50	Lut. [®] ON80	Lut. [®] ON80	Lut. [®] ON110
α / %	20	40	60	80	60	60	60	60	60	80	60	80	60
γ / %	1. Phasenumkehr / °C												
2	80		100				88		75			98	
5	75	78	84	88	83	71	85	72	60	75	98	95	100
8	72	78	82	88	75	69		74	60	72			100
10	68	75	80	88	74	67	83	73	60	72	90	92	100
12	68	72	80	88	72	67	80	61	60	72	88	92	100
15	65	72	80	88	72	67	80	58	55	72	88	92	100
18	62	72	80	88	72	67	80	70	55	72	88	92	100
20	65	68	80	88	72	66	80		50	68	88	95	100
22	66	70	80	85	70	66	80		62	68	88	95	
25	68	71	80	85	70	66	82		50	68	90	98	
27	70	72	80	85	70	66	80		55	68	90	98	
30	72	73	80	85	70	66	80		55	68	88	100	
γ / %	2. Phasenumkehr / °C												
2	98		100						97			100	
5	82	100	100	100			88	71	97	78	100	100	
8	78	100	100	100	85	78	88	76	97	85			
10	72	85	95	100	83	75		76	95	85	100	100	
12	68	85	95	98	76	72	88	61	97	78	100	100	
15	65	80	90	90	75	70	85	58	97	75	100	100	
18	60	78	88	88	75	70	85	50	88	75	100	100	
20	60	75	84	88	75	70	85		86	68	100	100	
22	58	72	84	85	73	66	85		86	65	100	100	
25	56	71	80	80	70	65	85		45	60	92	100	
27	54	60	75	78	68	64	82		45	60	92	100	
30	52	55	68	70	60	63	60		45	60	87	100	

Tabelle 9.2: Versuche aus Kapitel 4.5

Versuch	t min	P/Rh	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcLW1	30	5	7,30	2,72	0,58	73,22	27,8	92,70	2,29	2,29	0	0	0	0,73	1,99
OcSV13	45	5	96,16	44,42	41,06	69,41	4817,9	3,84	31,12	11,39	9,24	0,14	0,77	13,31	30,20
OcSV14	120	5	10,82	5,14	3,88	75,07	36,8	89,18	4,12	1,57	0	0	0	1,28	3,86
OcSV15	60	5	47,84	21,10	19,65	73,60	1511,2	52,16	19,25	7,49	0	0	0	5,57	15,53
OcSV18	120	5	99,14	88,09	86,86	54,40	5542,2	0,86	2,84	0,98	7,24	7,04	9,95	32,42	38,68
OcSV20	180	5	60,94	28,75	26,06	73,38	1243,9	39,06	23,06	8,96	0,18	0	0,09	7,63	21,03
OcBD1	120	5	37,21	16,17	15,02	73,45	490,0	62,79	15,13	5,91	0	0	0	4,29	11,88
OcKat19	89 + 10	10	1,901	1,29	0,25	72,8	219,1	98,10	0,41	0,20	0	0,05	0,03	0,33	0,88
OcKat8	183	10	97,64	77,2	74,4	57,6	2980	2,36	5,45	1,89	13,10	7,14	4,60	27,77	37,70

Unverändert: P: 70 bar; T: 100 °C; Rh-Konz.: 500 Gew.-ppm; γ : 1 Gew.-%; α : 60 Gew.-%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 80

Tabelle 9.3: Versuchsreihe OcTens

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcTens4	7353	100	1,00	91,72	49,39	56,14	72,21	217,6	8,28	2786,64	10,49		0,04	0,49	13,58	35,28
OcTens5	1440	100	0,98	41,90	20,85	18,14	73,78	290,5	58,10	14,60	5,54	0,91	0	0,06	5,45	15,34
OcTens6	1440	100	0,98	31,81	14,95	15,11	74,24	326,7	68,19	11,73	4,49	0,63	0	0,02	3,85	11,08
OcTens7	1441	100	0,98	35,63	14,82	16,75	74,20	165,5	64,37	13,10	5,25	2,46	0	0	3,82	10,99
OcTens88	991	86	9,91	44,53	36,00	39,18	70,74	1348,5	55,47	5,88	2,21	0,43	0	0	25,47	10,54
OcTens97	68	86	9,52	16,35	7,50	8,02	70,78	1149,1	83,65	3,95	1,63	3,28	0	0	5,31	2,19
OcTens135	1429	75	9,72	43,83	40,20	43,91	69,48	390,9	56,17	2,37	0,88	0,37	0	0	27,93	12,27
OcTens136	1445	86	9,91	48,32	39,43	39,67	70,87	900,9	51,68	6,13	2,32	0,45	0	0,04	27,91	11,47
OcTens162	298	86	10,07	29,95	15,68	14,94	72,74	701,9	70,05	8,12	3,41	2,73	0	0	11,41	4,27
OcTens166	1439	86	9,74	45,72	35,61	36,72	70,92	615,4	54,28	6,42	2,58	1,10	0	0	25,25	10,35
OcTens168	1056	86	10,16	43,83	34,46	36,77	70,87	1306,1	56,17	5,88	2,38	1,11	0	0	24,42	10,04
OcTens192	137	86	10,11	15,88	14,05	11,10	71,08	629,9	84,12	1,34	0,49	0	0	0	9,99	4,06
OcTens193	402	86	9,77	23,39	20,78	18,36	71,03	542,7	76,61	1,86	0,69	0,05	0	0	14,76	6,02
OcTens194	1439	86	10,38	46,02	39,33	36,56	71,14	521,9	53,98	4,64	1,76	0,29	0	0	27,98	11,35
OcTens195	1440	86	9,87	41,90	36,43	34,41	71,29	407,6	58,10	3,92	1,48	0,08	0	0	25,97	10,46
OcTens196	1438	86	10,03	28,92	25,27	24,68	71,10	185,0	71,08	2,65	1,00	0	0	0	17,97	7,30

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcTens197	1125	86	9,71	44,55	38,18	34,73	71,29	688,9	55,45	4,54	1,72	0,11	0	0	27,22	10,96
OcTens200	1138	86	9,91	42,61	35,96	35,16	71,16	635,9	57,39	4,57	1,72	0,36	0	0	25,59	10,37
OcTens201	1441	86	10,13	44,39	37,84	36,42	71,30	606,7	55,61	4,47	1,69	0,39	0	0	26,98	10,86
OcTens202	2906	86	10,06	47,29	40,62	42,23	71,11	424,0	52,71	4,52	1,73	0,43	0	0	28,88	11,74
OcTens203	1201	86	9,95	34,46	29,91	31,44	70,81	400,8	65,54	3,21	1,22	0,13	0	0	21,18	8,73
OcTens204	1445	86	9,70	45,23	37,40	36,54	71,03	699,2	54,77	5,40	2,05	0,39	0	0	26,56	10,83

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 60 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol[®] ON 70

Tabelle 9.4: Versuchsreihe OcHom

Versuch	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcHOM1	85	64,99	64,19	66,89	73,22	134,6	35,01	0,26	0,12	0,42	0	0	0	17,19	47,00
OcHOM2	85	94,23	93,42	91,02	73,10	473,6	5,77	0,28	0,13	0,40	0	0	0,10	25,11	68,21
OcHOM4	100	99,78	99,33	100,91	71,75	1531,0	0,22	0	0	0,45	0	0,13	1,92	27,49	69,80

Unverändert: t: 1440 min; P: 70 bar; c(Rh): 53 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10; c(Öl): 5 mol/L; Olefin/Rh-Verh.: 13000; Lsgm.: Toluol; Ligand: TPP

Tabelle 9.5: Versuchsreihe OcP

Versuch	t min	T °C	P bar	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcP1	1435	86	60	44,28	36,49	35,75	71,74	680,2	55,72	5,31	2,03	0,46	0	0	10,31	26,18
OcP2	1438	86	50	41,65	34,20	33,61	72,34	626,4	58,35	5,05	1,93	0,48	0	0	9,46	24,74
OcP3	1445	86	30	37,03	29,64	28,70	73,09	523,1	62,97	4,97	1,93	0,49	0	0	7,98	21,66
OcP4	1435	86	80	45,31	37,27	40,44	70,27	944,5	54,69	5,46	2,08	0,50	0	0	11,08	26,19
OcP6	1435	86	75	45,09	37,28	34,70	70,65	-	54,91	5,34	2,02	0,45	0	0	10,94	26,34
OcP7	1303	86	75	45,14	37,33	38,43	70,62	754,4	54,86	5,36	2,02	0,43	0	0	10,97	26,37
OcP8	1275	86	80	44,01	36,24	38,73	70,50	780,7	55,99	5,30	2,00	0,47	0	0	10,69	25,55
OcP9	1440	86	70	45,54	38,24	37,74	71,01	718,8	54,46	5,00	1,89	0,42	0	0	11,08	27,16

Unverändert: T: 86 °C; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 60 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol[®] ON 70

Tabelle 9.6: Versuchsreihe Oc70G

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	r ₀ mol h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc70G1	1439	85	9,7	50,02	41,64	41,84	71,19	756,4	0,71	49,98	5,80	2,18	0,40	0	0,04	11,98	29,61
Oc70G2	1441	85	1,0	10,24	7,58	7,98	71,89	56,4	0,06	89,76	1,86	0,70	0,09	0	0	2,13	5,45
Oc70G3	1442	85	19,7	58,83	50,48	53,08	70,68	1172,7	1,01	41,17	5,74	2,19	0,43	0	0,06	14,78	35,64
Oc70G4	1269	85	30,0	61,22	54,86	53,79	70,81	1150,1	0,88	38,78	4,32	1,66	0,38	0	0	16,02	38,84
Oc70G5	1442	85	4,6	34,57	27,61	28,18	71,00	426,7	0,43	65,43	4,87	1,82	0,27	0	0	8,00	19,60
Oc70G6	1441	85	15,8	59,72	51,39	48,82	71,12	805,6	0,74	40,28	5,76	2,18	0,39	0	0,08	14,82	36,49
Oc70G7	1439	85	24,7	60,40	53,10	52,84	70,84	960,1	0,78	39,60	4,97	1,90	0,44	0	0,06	15,46	37,57
Oc70G8	1368	85	9,8	52,57	43,48	40,88	71,08	690,7	0,66	47,43	6,30	2,37	0,42	0	0,05	12,56	30,87
Oc70G9	40	85	24,9	4,19	3,79	3,52	69,71	719,8	0,59	95,81	0,28	0,11	0	0	0	1,15	2,64
Oc70G10	2486	85	9,7	57,32	47,33	45,11	71,27	687,8	0,66	42,68	6,91	2,60	0,49	0	0,06	13,58	33,69
Oc70G11	1451	85	27,0	63,45	56,19	56,67	70,40	1221,0	0,97	36,55	5,01	1,89	0,36	0	0,07	16,61	39,51
Oc70G12	1441	85	25,0	61,64	54,75	55,42	70,68	1176,0	0,96	38,36	4,68	1,78	0,44	0	0,06	16,03	38,66
Oc70G13	1441	85	9,9	52,83	44,27	44,19	70,99	1077,6	1,03	47,17	5,82	2,21	0,54	0	0,05	12,83	31,39
Oc70G14	1435	85	9,8	52,64	43,87	45,59	71,13	1020,1	0,97	47,36	6,00	2,26	0,51	0	0,05	12,65	31,17
Oc70G15	1419	100	9,7	61,12	42,24	39,57	73,06	1035,7	0,96	38,88	13,02	5,03	0,84	0	0,10	11,35	30,79
Oc70G16	2627	100	9,9	80,86	56,53	57,40	72,47	1337,7	1,26	19,14	16,78	6,45	1,10	0	0,27	15,49	40,78
Oc70G17	1440	85	29,9	62,52	56,41	58,69	71,14	1614,6	1,23	37,48	4,16	1,58	0,37	0	0,07	16,26	40,08
Oc70G18	1442	100	30,0	74,05	59,51	58,88	71,30	755,8	0,57	25,95	9,99	3,92	0,63	0	0,18	17,03	42,30
Oc70G19	1444	100	29,4	75,02	60,74	58,32	71,48	1065,2	0,81	24,98	10,78	2,94	0,57	0	0,20	17,26	43,28
Oc70G20	1439	90	10,3	54,20	41,52	41,71	72,09	943,8	0,90	45,80	8,82	3,35	0,52	0	0,06	11,57	29,88
Oc70G21	995	85	10,2	49,33	40,90	40,32	71,04	702,5	0,66	50,67	5,84	2,18	0,41	0	0,04	11,83	29,03
Oc70G22	1425	70	10,0	43,40	41,68	40,10	70,28	233,5	0,23	56,60	1,06	0,37	0,30	0	0	12,39	29,29
Oc70G23	1438	120	10,0	94,60	28,57	28,73	70,53	1632,9	1,49	5,40	39,01	15,14	11,89	0,08	0,53	8,24	19,72
Oc70G24	1441	80	10,0	-	36,22	-	70,38	517,9	0,50	59,79	2,81	1,04	0,14	0	0	10,73	25,49
Oc70G25	1435	80	29,8	67,17	61,83	62,55	70,04	852,8	0,65	32,83	3,64	1,35	0,34	0	0,06	18,51	43,27
Oc70G26	1438	70	29,7	56,82	55,31	-	70,13	-	-	43,18	0,86	0,31	0,34	0	0	16,52	38,79
Oc70G27	1439	90	30,1	66,12	55,16	54,43	71,94	1270,8	0,97	33,88	7,58	2,89	0,49	0	0,09	15,46	39,62
Oc70G28	1433	70	29,8	56,07	54,51	56,39	69,98	314,1	0,25	43,93	0,89	0,33	0,35	0	0	16,36	38,15
Oc70G29	1438	100	20,1	73,71	51,53	51,80	72,09	930,1	0,79	26,29	15,23	5,89	1,06	0	0,18	14,33	37,02
Oc70G30	1440	100	4,8	46,38	24,89	24,93	73,73	730,8	0,72	53,62	14,70	5,69	1,10	0	0,05	6,53	18,31
Oc70G31	4064	70	9,9	70,98	67,55	69,14	69,74	237,7	0,23	29,02	2,30	0,84	0,31	0	0,05	20,42	47,07

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	r ₀ mol h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc70G32	1439	100	1,0	31,29	15,70	13,87	74,40	212,5	0,22	68,71	10,71	4,11	0,77	0	0	4,02	11,68
Oc70G33	1439	90	19,4	60,28	47,79	47,86	71,61	1143,1	0,99	39,72	8,59	3,28	0,62	0	0,08	13,54	34,17
Oc70G34	1441	70	20,3	65,01	62,60	65,17	69,90	472,5	0,41	34,99	1,47	0,54	0,40	0	0	18,84	43,76
Oc70G35	1441	70	20,2	65,23	63,10	62,78	70,09	475,9	0,42	34,77	1,30	0,47	0,36	0	0,03	18,86	44,21
Oc70G36	1445	80	10,1	64,34	55,71	59,78	70,41	536,7	0,51	35,66	5,95	2,21	0,47	0	0,06	16,47	39,18
Oc70G37	1439	80	20,8	66,68	60,66	60,06	70,50	805,9	0,68	33,32	4,13	1,54	0,36	0	0,03	17,89	42,74
Oc70G38	1406	90	4,9	41,54	29,39	27,51	72,03	703,4	0,70	58,46	8,06	3,15	0,95	0	0,04	8,21	21,15
Oc70G39	1438	80	24,8	66,61	60,69	63,45	70	836,1	0,70	33,39	4,03	1,51	0,38	0	0,06	18,19	42,44
Oc70G40	1442	90	25,1	63,43	51,50	52,57	71,44	1153,7	0,96	36,57	8,25	3,16	0,52	0	0,08	14,68	36,74
Oc70G42	1438	100	24,8	76,63	58,38	56,09	71,93	766,2	0,62	23,37	12,53	4,86	0,86	0	0,20	16,33	41,85
Oc70G43	1250	85	9,7	51,35	42,20	41,45	71,11	716,3	0,69	48,65	6,22	2,36	0,57	0	0,05	12,18	29,97
Oc70G44	1445	70	24,5	69,70	67,42	70,37	70,55	473,0	0,40	30,30	1,44	0,54	0,32	0	0,04	19,84	47,54
Oc70G45	1439	85	17,8	62,87	53,79	52,52	70,97	969,3	0,85	37,13	6,27	2,37	0,44	0	0,07	15,59	38,13
Oc70G46	1445	90	15,9	57,83	45,83	-	71,58	1096,5	1,00	42,17	8,31	3,17	0,52	0	0,07	13,00	32,76
Oc70G47	1440	90	19,9	61,27	50,05	51,05	71,53	1234,3	1,05	38,73	7,72	2,95	0,55	0	0,07	14,23	35,75
Oc70G48	1438	80	15,6	62,48	55,98	55,90	70,26	654,0	0,59	37,52	4,30	1,62	0,59	0	0,05	16,63	39,29
Oc70G49	1441	90	20,2	56,74	44,38	47,95	71,28	1207,7	1,04	43,26	8,26	3,23	0,88	0	0,07	12,73	31,59
Oc70G50	1438	85	19,8	57,25	47,98	51,46	70,68	826,4	0,68	42,75	6,29	2,41	0,58	0	0,05	14,05	33,87
Oc70G51	1439	70	5,0	30,38	28,13	28,47	69,57	191,6	0,19	69,62	1,17	0,56	0,53	0	0	8,56	19,57
Oc70G52	1440	85	5,0	40,29	29,85	30,20	71,06	434,5	0,42	59,71	6,17	2,59	1,68	0	0	8,64	21,22
Oc70G53	1438	75	10,3	54,48	50,36	49,42	70,02	365,2	0,34	45,52	2,60	1,00	0,54	0	0,03	15,09	35,24
Oc70G54	1436	75	20,1	67,95	64,84	63,23	70,51	494,8	0,43	32,05	1,95	0,74	0,42	0	0,04	19,11	45,69
Oc70G55	1443	80	4,7	37,91	33,19	30,71	70,42	378,2	0,38	62,09	3,33	1,27	0,13	0	0,02	9,81	23,36
Oc70G56	1443	75	30,2	71,06	68,55	69,85	70,52	568,1	0,44	28,94	1,52	0,59	0,40	0	0,04	20,19	48,32
Oc70G57	1444	100	15,0	70,12	49,49	48,92	72,49	986,0	0,89	29,88	14,11	5,48	1,04	0	0,15	13,57	35,77
Oc70G58	1439	95	9,7	58,95	40,76	38,19	72,79	1112,2	1,05	41,05	11,98	4,76	1,45	0	0,08	11,07	29,61
Oc70G59	1442	95	15,4	63,41	48,34	46,42	72,44	1142,5	1,02	36,59	10,22	3,96	0,90	0	0,10	13,30	34,94
Oc70G60	1445	80	18,2	71,09	63,85	59,15	70,43	749,7	0,66	28,91	4,84	1,82	0,59	0	0,08	18,86	44,92
Oc70G62	1444	80	22,3	69,17	63,06	61,15	70,45	822,8	0,69	30,83	4,09	1,54	0,48	0	0,07	18,61	44,38
Oc70G63	1446	85	20,0	64,79	55,50	51,72	71,00	1013,5	0,88	35,21	6,29	2,39	0,62	0	0,07	16,07	39,35
Oc70G64	1400	95	19,9	66,22	51,39	48,98	72,41	1129,8	0,95	33,78	10,24	3,95	0,65	0	0,12	14,15	37,13

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 60 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70

Tabelle 9.7: Versuchsreihe Oc70g20a

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	r ₀ mol h ⁻¹	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc70g20a1	944	85	4,93	48,84	43,48	39,34	71,64	0,44	191,0	51,16	3,61	1,38	0,36	0	0	12,33	31,15
Oc70g20a2	962	85	30,07	96,69	92,69	91,57	70,22	0,96	549,3	3,31	2,65	1,00	0,35	0	0,24	27,54	64,92
Oc70g20a3	153	85	24,84	46,88	44,58	38,66	70,05	0,98	527,6	53,12	1,38	0,55	0,37	0	0	13,35	31,23
Oc70g20a4	157	85	19,86	42,19	39,93	35,88	70,28	1,02	518,3	57,81	1,36	0,54	0,36	0	0	11,87	28,07
Oc70g20a5	1069	95	25,43	98,72	93,16	91,46	69,65	0,78	427,4	1,28	3,38	1,21	0,97	0,15	1,49	27,77	63,75
Oc70g20a6	146	85	15,0	35,66	33,19	29,56	70,44	0,96	455,8	64,34	1,51	0,59	0,38	0	0	9,81	23,38
Oc70g20a7	1440	90	9,8	78,04	69,91	59,96	71,74	0,89	404,2	21,96	5,50	2,18	0,45	0	0,13	19,72	50,06
Oc70g20a8	1051	90	20,0	95,47	88,69	84,26	71,01	1,12	562,3	4,53	4,49	1,76	0,54	0	0,32	25,62	62,75
Oc70g20a9	148	90	30,1	56,44	53,34	42,23	71,84	1,16	666,0	43,56	2,22	0,89	0	0	0	15,02	38,32
Oc70g20a10	151	95	30,0	54,46	49,82	39,30	72,44	0,85	486,7	45,54	3,29	1,35	0	0	0	13,73	36,09
Oc70g20a11	981	95	20,1	98,52	90,91	85,33	70,36	0,81	412,6	1,48	5,00	1,91	0,71	0	0,78	26,71	63,41
Oc70g20a12	155	95	10,2	28,89	23,92	18,41	72,41	0,69	312,0	71,11	3,35	1,33	0,29	0	0	6,60	17,32
Oc70g20a13	152	95	5,3	28,98	24,09	17,70	72,82	0,68	292,0	71,02	3,30	1,30	0,29	0	0,04	6,54	17,52
Oc70g20a14	1029	100	5,0	71,59	55,61	41,15	73,62	0,34	146,6	28,41	10,94	4,33	0,72	0	0,16	14,63	40,82
Oc70g20a15	149	100	10,1	40,09	33,64	19,45	72,59	0,47	216,6	59,91	4,32	1,76	0,37	0	0	9,22	24,41
Oc70g20a16	150	100	15,1	35,53	28,66	21,97	73,12	0,46	222,9	64,47	4,61	1,86	0,40	0	0	7,70	20,96
Oc70g20a17	1063	100	20,2	99,05	91,58	88,86	69,68	0,61	307,8	0,95	4,54	1,67	1,26	0,14	1,55	27,26	62,64
Oc70g20a18	150	100	24,8	52,71	46,22	29,71	73,24	0,67	363,5	47,29	4,61	1,88	0	0	0	12,37	33,85
Oc70g20a19	1441	100	30,1	99,26	95,55	95,53	68,15	0,66	378,9	0,74	1,72	0,56	1,44	0,71	3,47	29,10	62,26

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 20 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol[®] ON 70

Tabelle 9.8: Versuchsreihe Oc70g40a

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	r ₀ mol h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc70g40a1	1445	85	9,96	57,78	48,90	47,51	70,99	546,3	0,84	42,22	6,07	2,31	0,50	0	0,03	14,18	34,69
Oc70g40a2	1249	85	19,98	68,25	60,98	57,67	71,13	652,7	0,91	31,75	4,91	1,91	0,46	0	0,08	17,59	43,32
Oc70g40a3	1103	85	30,08	74,93	68,84	66,71	70,60	737,3	0,91	25,07	4,08	1,61	0,41	0	0,09	20,21	48,54
Oc70g40a4	155	85	14,48	24,81	22,17	19,73	70,77	602,9	0,88	75,19	1,70	0,65	0,28	0	0	6,48	15,69
Oc70g40a5	153	85	24,82	28,36	26,19	24,79	70,58	716,1	0,93	71,64	1,43	0,57	0,16	0	0	7,70	18,48
Oc70g40a6	1088	85	0,8	10,76	8,27	6,62	73,02	44,2	0,07	89,24	1,71	0,65	0,12	0	0	2,23	6,04
Oc70g40a7	157	85	4,8	15,57	13,61	12,32	71,02	373,7	0,59	84,43	1,34	0,51	0,10	0	0	3,94	9,67
Oc70g40a8	155	80	10,0	16,79	15,61	13,38	70,69	398,3	0,61	83,21	0,74	0,29	0,15	0	0	4,58	11,04
Oc70g40a9	1445	80	0,8	9,90	8,10	6,44	72,18	13,2	0,02	90,10	1,24	0,47	0,08	0	0	2,26	5,85
Oc70g40a10	831	80	20,1	62,55	58,48	54,45	70,45	469,5	0,65	37,45	2,62	1,02	0,43	0	0	17,28	41,20
Oc70g40a12	148	90	10,0	27,37	22,83	20,31	71,80	699,9	1,05	72,63	3,07	1,18	0,30	0	0	6,44	16,39
Oc70g40a13	1013	90	20,0	63,98	54,93	50,89	71,43	919,1	1,26	36,02	6,18	2,41	0,47	0	0,08	15,67	39,17
Oc70g40a14	147	90	30,1	28,62	24,92	23,93	71,34	971,4	1,20	71,38	2,37	0,95	0,18	0	0	7,14	17,77
Oc70g40a15	149	95	20,3	23,63	18,37	16,69	72,34	746,9	1,02	76,37	3,51	1,37	0,38	0	0	5,08	13,29
Oc70g40a16	1064	95	10,2	59,38	44,63	41,76	72,85	793,1	1,20	40,62	10,14	3,93	0,69	0	0,09	12,09	32,44
Oc70g40a17	154	95	30,2	26,75	21,81	18,71	71,70	737,0	0,87	73,25	3,33	1,34	0,27	0	0	6,17	15,64
Oc70g40a18	150	100	30,0	27,35	19,84	18,26	72,91	698,0	0,85	72,65	5,07	2,02	0,43	0	0	5,37	14,46
Oc70g40a19	1042	100	10,2	68,60	49,11	44,18	73,02	572,1	0,87	31,40	13,44	5,25	0,80	0	0,14	13,21	35,76
Oc70g40a20	151	100	19,6	23,76	16,21	14,94	73,08	780,0	1,06	76,24	5,19	2,04	0,32	0	0	4,36	11,85
Oc70g40a21	159	95	24,9	26,27	20,99	18,17	72,73	814,6	1,06	73,73	3,57	1,41	0,30	0	0	5,72	15,27
Oc70g40a22	871	95	14,9	62,97	50,41	47,19	72,21	811,3	1,18	37,03	8,61	3,35	0,61	0	0,10	13,98	36,33
Oc70g40a23	141	95	5,0	19,40	13,94	11,53	73,60	373,3	0,59	80,60	3,73	1,44	0,29	0	0	3,68	10,26
Oc70g40a24	148	90	4,8	16,58	13,31	11,58	72,30	412,9	0,66	83,42	2,25	0,87	0,16	0	0	3,69	9,62
Oc70g40a25	1065	95	10,2	61,67	47,61	43,10	72,75	716,8	1,08	38,33	9,71	3,75	0,61	0	0,09	12,94	34,57
Oc70g40a26	154	95	29,9	27,47	22,29	20,07	72,15	742,0	0,91	72,53	3,56	1,42	0,21	0	0	6,21	16,09

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 40 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70

Tabelle 9.9: Versuchsreihe Oc70g80a

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	r ₀ mol h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc70g80a1	149	85	4,87	14,75	11,87	7,63	67,59	1187,4	0,54	85,25	2,10	0,78	0	0,09	0,21	3,75	7,82
Oc70g80a2	149	85	9,92	10,16	8,23	8,07	70,35	1248,2	0,54	89,84	1,41	0,52	0	0	0,03	2,43	5,77
Oc70g80a3	150	85	14,64	9,77	7,97	8,26	71,05	1312,1	0,56	90,23	1,16	0,46	0,18	0	0	2,31	5,67
Oc70g80a4	834	85	19,74	48,10	39,12	39,37	71,16	1690,2	0,71	51,90	6,13	2,38	0,47	0	0	11,28	27,84
Oc70g80a5	151	85	24,86	12,57	10,28	10,69	70,69	1540,8	0,60	87,43	1,47	0,70	0,12	0	0	3,01	7,27
Oc70g80a6	150	85	29,8	12,23	10,38	10,09	71,36	1569,1	0,58	87,77	1,10	0,53	0,22	0	0	2,97	7,41
Oc70g80a7	146	90	9,7	12,69	9,23	9,79	72,26	1446,6	0,65	87,31	2,37	0,90	0,18	0	0	2,56	6,67
Oc70g80a8	842	90	20,1	47,14	34,57	33,59	72,18	1972,9	0,80	52,86	8,63	3,35	0,58	0	0	9,62	24,96
Oc70g80a9	153	90	15,0	16,49	12,37	12,33	72,22	1775,7	0,76	83,51	2,84	1,08	0,20	0	0	3,43	8,93
Oc70g80a10	117	90	29,8	16,00	12,84	10,42	72,25	2039,7	0,73	84,00	1,99	0,84	0,33	0	0	3,56	9,27
Oc70g80a11	1441	85	30,2	52,35	44,69	43,16	71,51	1788,1	0,65	47,65	5,21	2,16	0,30	0	0	12,73	31,96
Oc70g80a12	949	85	20,5	36,14	29,36	-	71,02	1535,8	0,61	63,86	4,65	1,72	0,42	0	0	8,51	20,85
Oc70g80a13	145	80	29,3	7,31	6,00	5,58	70,78	931,2	0,35	92,69	0,78	0,43	0,10	0	0	1,75	4,25
Oc70g80a14	1033	85	14,1	46,66	37,21	37,90	71,35	1451,4	0,63	53,34	6,55	2,48	0,43	0	0	10,66	26,54
Oc70g80a15	150	100	9,5	19,67	10,26	10,41	74,43	1788,4	0,78	80,33	6,54	2,51	0,36	0	0	2,62	7,64
Oc70g80a16	149	100	20,1	13,15	7,09	7,82	73,82	1675,9	0,69	86,85	4,22	1,69	0,15	0	0	1,86	5,24
Oc70g80a17	997	100	30,5	25,26	16,19	17,16	74,17	1123,8	0,41	74,74	6,22	2,50	0,36	0	0	4,18	12,01
Oc70g80a18	222	100	20,1	16,73	9,42	9,96	73,73	1511,3	0,61	83,27	5,13	1,99	0,20	0	0	2,47	6,94
Oc70g80a19	257	85	0,9	9,16	6,67	1,96	71,95	171,1	0,08	90,84	1,78	0,68	0,03	0	0	1,87	4,80
Oc70g80a20	911	95	1,2	10,90	5,93	6,01	73,25	186,4	0,09	89,10	3,61	1,36	0	0	0	1,59	4,34
Oc70g80a21	150	95	10,1	16,95	10,82	10,55	73,50	1585,7	0,70	83,05	4,29	1,64	0,21	0	0	2,87	7,95
Oc70g80a22	154	95	20,3	17,62	11,92	11,82	72,67	2417,5	0,96	82,38	1,58	0	4,12	0	0	3,26	8,66
Oc70g80a23	1035	95	29,6	29,05	20,76	22,50	73,00	2014,9	0,75	70,95	5,92	2,30	0,06	0	0	5,61	15,16
Oc70g80a24	150	80	19,9	6,69	5,93	5,93	69,84	1056,2	0,43	93,31	0,54	0,20	0,02	0	0	1,79	4,14
Oc70g80a25	150	80	10,1	5,66	4,98	5,16	70,14	790,8	0,35	94,34	0,49	0,18	0	0	0	1,49	3,49
Oc70g80a26	137	85	10,0	16,26	11,93	12,00	70,38	-	0	83,74	3,16	1,17	0,01	0	0,04	3,52	8,37
Oc70g80a27	150	85	10,1	10,83	8,85	8,29	70,83	1352,2	0,59	89,17	0,53	0	1,45	0	0	2,58	6,27
Oc70g80a28	150	85	5,0	11,10	8,35	7,72	70,23	1250,9	0,56	88,90	2,02	0,74	0	0	0	2,48	5,86
Oc70g80a29	87	85	29,8	5,87	5,05	5,53	70,68	1380,2	0,51	94,13	0,61	0,22	0	0	0	1,48	3,57
Oc70g80a30	108	80	30,1	4,08	3,61	3,97	70,22	965,0	0,35	95,92	0,12	0	0,34	0	0	1,08	2,54

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 80 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70

Tabelle 9.10: Versuchsreihe Oc70a

Versuch	t min	T °C	α %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	r ₀ mol h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc70a1	152	85	30,52	28,63	26,33	22,86	70,72	411,3	0,76	71,37	1,51	0,58	0,22	0	0	7,71	18,62
Oc70a2	1050	85	50,68	55,18	47,25	40,57	71,31	588,2	0,72	44,82	5,42	2,04	0,48	0	0	13,56	33,69
Oc70a3	150	85	69,94	13,71	11,48	10,32	71,08	981,8	0,69	86,29	1,44	0,54	0,25	0	0	3,32	8,16
Oc70a4	149	80	30,59	21,24	20,21	16,81	70,17	305,5	0,57	78,76	0,67	0,27	0,10	0	0	6,03	14,18
Oc70a5	1329	80	50,30	59,88	54,41	47,58	70,60	404,9	0,50	40,12	3,74	1,39	0,34	0	0	16,00	38,42
Oc70a6	1438	80	70,58	54,21	47,14	42,38	70,32	669,7	0,46	45,79	4,93	1,83	0,32	0	0	13,99	33,15
Oc70a7	1110	90	30,63	63,32	54,92	43,58	72,23	491,7	0,90	36,68	5,80	2,23	0,37	0	0	15,25	39,67
Oc70a8	150	90	49,82	24,85	20,65	16,76	72,20	809,7	0,99	75,15	3,00	1,13	0,07	0	0	5,74	14,91
Oc70a9	150	90	70,52	16,77	12,79	11,82	72,12	1143,5	0,78	83,23	2,77	1,04	0,16	0	0	3,57	9,23
Oc70a10	977	85	20,23	64,84	60,17	48,09	71,33	331,5	0,74	35,16	3,12	1,20	0,35	0	0	17,25	42,92

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; γ : 10 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol[®] ON 70

Tabelle 9.11: Versuchsreihe Oc50G

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc50G1	1437	100	9,8	49,15	23,63	22,72	73,84	305,2	50,85	16,97	6,69	1,87	0	0,05	6,17	17,41
Oc50G2	1438	100	30,2	58,64	33,91	32,83	73,21	202,3	41,36	17,03	6,66	1,04	0	0,10	9,06	24,76
Oc50G3	1411	85	29,7	28,29	22,18	21,16	71,90	193,7	71,71	4,14	1,57	0,40	0	0	6,23	15,95
Oc50G4	1426	85	25,1	25,47	20,60	20,66	71,39	168,2	74,53	3,25	1,24	0,38	0	0	5,90	14,71
Oc50G5	1440	85	19,3	27,55	22,19	21,68	71,58	184,9	72,45	3,73	1,41	0,22	0	0	6,31	15,89
Oc50G6	1445	85	9,2	28,84	22,66	21,19	71,54	237,5	71,16	4,23	1,60	0,35	0	0	6,45	16,21
Oc50G7	1442	80	9,6	27,16	23,61	22,54	70,65	143,2	72,84	2,45	0,92	0,19	0	0	6,93	16,68
Oc50G8	1440	90	9,8	31,56	22,01	19,90	72,71	240,2	68,44	6,61	2,51	0,43	0	0	6,01	16,01
Oc50G9	1440	90	21,5	29,86	22,26	20,69	72,21	151,4	70,14	5,23	2,02	0,35	0	0	6,18	16,07
Oc50G10	1406	85	15,3	31,56	25,32	23,88	71,63	223,3	68,44	4,22	1,60	0,42	0	0	7,18	18,14
Oc50G11	1431	90	29,8	29,24	22,42	23,55	72,35	212,5	70,76	4,75	1,83	0,24	0	0	6,20	16,22

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 60 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol[®] ON 50

Tabelle 9.12: Versuchsreihe Oc80G

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc80G1	1440	85	9,7	62,34	50,67	47,23	71,25	453,3	37,66	8,00	3,04	0,65	0	0,07	14,55	36,05
Oc80G2	1439	100	9,9	87,22	34,81	43,12	72,95	1113,8	12,78	16,40	34,72	1,29	0	0,17	9,37	25,27
Oc80G3	1442	85	29,2	97,83	81,56	77,06	65,73	1616,7	2,17	7,91	2,67	5,70	0,60	2,31	26,95	51,69
Oc80G4	1442	90	9,9	70,64	49,80	44,24	71,82	685,7	29,36	14,32	5,46	1,06	0	0,13	14,00	35,67
Oc80G5	1441	85	4,7	47,26	36,17	36,14	71,35	346,9	52,74	7,32	2,83	0,94	0	0,05	10,35	25,77
Oc80G6	1444	85	19,9	88,09	70,37	67,15	70,70	1056,8	11,91	12,24	4,58	0,91	0	0,21	20,56	49,61
Oc80G7	1431	100	30,3	98,40	66,63	63,46	64,01	4337,9	1,60	13,62	4,77	13,38	1,16	3,39	22,34	39,74
Oc80G8	1440	100	20,3	97,51	58,27	54,32	70,26	1797,2	2,49	23,56	8,73	6,96	0,13	0,95	17,01	40,18
Oc80G9	1440	70	9,7	32,02	30,16	28,10	70,68	168,7	67,98	1,00	0,41	0,46	0	0	8,84	21,31
Oc80G10	1439	80	9,7	53,94	48,14	44,95	70,34	296,7	46,06	3,85	1,46	0,49	0	0,04	14,26	33,83
Oc80G11	1440	120	10,3	100	100,01	36,52	63,65	1693,3	0	0	0	0	2,53	6,25	33,16	58,07
Oc80G12	1440	85	25,0	91,04	69,98	71,61	69,95	1177,7	8,96	12,63	4,72	3,71	0,14	0,52	20,83	48,50
Oc80G13	1442	85	14,6	71,98	58,47	52,56	70,82	607,3	28,02	9,01	3,39	1,11	0,02	0,16	17,01	41,28
Oc80G14	1049	85	20,2	72,05	59,34	59,32	70,93	838,4	27,95	8,71	3,29	0,72	0	0,10	17,22	42,02
Oc80G15	186	100	24,8	96,10	64,71	26,43	70,30	1899,1	3,90	19,74	7,37	4,28	0,12	1,03	18,88	44,68
Oc80G16	1432	100	29,9	-	-	61,81	-	2629,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Oc80G17	1443	100	20,1	95,40	59,45	55,41	71,22	1715,9	4,60	23,29	8,76	3,91	0,07	0,71	16,88	41,78
Oc80G18	1179	90	19,5	82,70	61,53	56,62	71,38	1089,8	17,30	14,58	5,52	1,07	0	0,22	17,55	43,76
Oc80G19	1438	100	4,7	61,81	32,14	28,97	73,51	877,8	38,19	20,24	7,81	1,61	0	0,09	8,49	23,56
Oc80G20	1222	90	5,0	53,83	37,06	31,02	72,48	559,5	46,17	10,54	4,31	1,92	0	0,05	10,18	26,83
Oc80G21	1441	90	29,9	96,09	72,26	74,16	69,70	1784,3	3,91	15,11	5,55	3,18	0,08	0,82	21,62	49,73
Oc80G22	1439	90	14,8	72,50	55,48	51,99	72,29	882,6	27,50	11,62	4,41	1,00	0	0,14	15,34	40,01
Oc80G23	1439	100	15,0	80,90	53,21	53,93	72,45	1388,8	19,10	18,92	7,26	1,52	0	0,25	14,59	38,37

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 60 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 80

Tabelle 9.13: Versuchsreihe Oc110g

Versuch	t min	T °C	γ %	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc110g1	150	85	9,84	8,46	7,56	7,03	70,83	377,3	91,54	0,60	0,22	0,08	0	0	2,20	5,35
Oc110g2	153	85	5,07	5,43	4,67	4,72	70,68	253,0	94,57	0,50	0,19	0,07	0	0	1,37	3,30
Oc110g3	152	85	20,57	14,64	13,38	12,78	70,46	662,8	85,36	0,85	0,33	0,09	0	0	3,95	9,42
Oc110g4	854	85	24,80	78,97	72,23	66,97	70,77	796,4	21,03	4,60	1,75	0,40	0	0,10	21,08	51,05
Oc110g5	153	100	9,72	34,78	22,12	18,23	73,62	1064,3	65,22	8,72	3,36	0,58	0	0	5,83	16,28
Oc110g6	157	100	19,9	45,89	32,68	27,51	73,47	1777,3	54,11	9,12	3,54	0,56	0	0,02	8,66	23,99
Oc110g7	905	100	29,5	95,88	67,07	59,18	72,18	2534,7	4,12	18,73	7,12	2,97	0	0,53	18,52	48,03
Oc110g8	149	100	25,1	53,97	37,60	32,58	73,25	2221,5	46,03	11,24	4,38	0,76	0	0,06	10,04	27,49
Oc110g9	146	100	14,3	44,65	29,35	23,54	73,56	1461,8	55,35	10,52	4,07	0,71	0	0	7,76	21,59
Oc110g10	158	100	4,8	30,67	19,48	14,11	74,34	873,7	69,33	7,71	2,97	0,51	0	0	5,00	14,48
Oc110g11	846	95	10,0	76,08	56,01	47,24	72,99	983,4	23,92	13,91	5,32	0,85	0	0,13	15,09	40,78
Oc110g12	153	95	29,9	47,89	39,95	34,57	71,63	2137,3	52,11	5,41	2,11	0,43	0	0	11,33	28,61
Oc110g13	149	85	29,8	22,48	20,38	19,40	70,11	1045,3	77,52	1,27	0,48	0,35	0	0	6,09	14,29

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 60 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 110

Tabelle 9.14: Versuchsreihe OcoT

Versuch	t min	T °C	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcoT2	1440	100	33,02	16,39	12,77	74,25	102,0	66,98	11,57	4,40	0,66	0	0	4,22	12,17
OcoT3	1436	90	12,58	7,90	6,59	73,27	42,6	87,42	3,38	1,26	0,05	0	0	2,11	5,79
OcoT4	4138	85	11,33	7,87	5,27	72,93	24,9	88,67	2,52	0,94	0	0	0	2,13	5,74
OcoT5	2994	80	6,87	5,31	4,08	71,78	15,3	93,13	1,22	0,35	0	0	0	1,50	3,81

Unverändert: P: 70 bar; Rh-Konz.: 100 Gew.-ppm; P/Rh-Verh.: 10:1; α : 60 Gew.%; γ : 0 Gew.-ppm; Öl: 1-Octen;

Tabelle 9.15: Versuchsreihe OcOc

Versuch	t min	T °C	c(Rh) Gew.-ppm	P/Rh	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol.-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcOc11	1440	100	500	10	4,51	3,60	2,11	87,44	2,0	95,49	0,60	0,31	0	0	0	0,45	3,14
OcOc12	1440	100	100	10	21,38	10,59	9,46	74,91	57,5	78,62	7,80	2,99	0	0	0,01	2,65	7,92
OcOc13	1440	100	100	10	18,81	8,99	9,42	74,81	45,8	81,19	7,10	2,73	0	0	0	2,26	6,73
OcOc14	1440	100	100	5	47,18	22,36	23,24	74,13	287,5	52,82	17,75	6,77	0,30	0	0,05	5,77	16,54
OcOc15	1080	100	100	5	45,07	21,56	20,92	73,79	316,7	54,93	16,87	6,47	0,17	0	0,05	5,64	15,87
OcOc16	1440	100	100	5	59,30	27,38	26,57	73,41	526,8	40,70	22,07	8,43	1,42	0	0,08	7,26	20,05
OcOc17	1440	100	100	10	23,47	11,87	11,16	75,03	107,4	76,53	8,40	3,21	0	0	0	2,97	8,91
OcOc18	1439	100	52	10	53,16	23,96	23,95	73,40	652,0	46,84	20,26	7,71	1,24	0	0,06	6,36	17,54
OcOc19	4083	100	100	10	41,01	21,29	20,10	74,72	51,4	58,99	14,00	5,44	0,28	0	0,04	5,37	15,88
OcOc20	1111	100	51	5	50,67	22,79	23,67	73,36	896,0	49,33	19,38	7,40	1,10	0	0,05	6,06	16,68
OcOc21	1440	100	49	20	13,04	6,80	6,11	75,06	87,4	86,96	4,51	1,73	0	0	0	1,70	5,11
OcOc22	1440	100	26	10	66,35	29,32	32,02	72,92	2332,1	33,65	25,45	9,73	1,86	0	0,10	7,91	21,31
OcOc23	1440	100	9	10	96,73	48,32	48,21	70,19	6941,5	3,27	29,49	10,86	8,06	0,08	0,65	14,19	33,40
OcOc24	1440	100	25	20	44,43	20,62	20,33	73,37	1518,5	55,57	17,12	6,56	0,13	0	0,04	5,48	15,10
OcOc25	1440	100	100	10	26,63	12,30	12,67	74,39	114,1	73,37	10,27	3,97	0,09	0	0	3,15	9,15
OcOc26	1440	100	11	53	17,99	8,61	8,87	74,06	1046,7	82,01	6,80	2,58	0	0	0	2,23	6,38
OcOc27	1439	100	2	53	37,39	17,62	18,16	73,55	7517,0	62,61	14,30	5,48	0	0	0,03	4,65	12,94
OcOc28	1441	100	100	10	29,22	13,08	13,22	74,85	149,7	70,78	10,48	4,12	1,55	0	0	3,29	9,79
OcOc29	300	100	100	10	16,31	7,55	8,71	74,50	252,5	83,69	6,30	2,39	0,08	0	0	1,92	5,62
OcOc30	1080	100	100	10	22,93	10,98	11,45	74,57	126,7	77,07	8,17	3,65	0,13	0	0	2,79	8,19
OcOc31	1440	100	100	10	18,57	9,35	10,73	75,24	66,8	81,43	6,65	2,57	0	0	0	2,31	7,03
OcOc32	1440	100	100	10	24,28	11,03	14,07	74,42	72,2	75,72	9,42	3,62	0,22	0	0	2,82	8,21
OcOc33	1080	100	100	10	17,25	8,20	0	74,88	0,0	82,75	6,53	2,51	0	0	0	2,06	6,14
OcOc34	1781	100	100	10	37,37	18,53	-	74,56	208,1	62,63	13,31	5,21	0,31	0	0,03	4,71	13,79
OcOc35	1500	100	100	10	36,80	17,15	4,06	74,34	-	63,20	14,08	5,40	0,17	0	0,04	4,39	12,72
OcOc36	1440	100	100	10	31,34	14,44	14,35	74,45	164,0	68,66	11,68	4,50	0,71	0	0	3,69	10,75
OcOc37	1440	80	100	10	3,91	2,87	3,97	72,22	36,1	96,09	0,75	0,29	0	0	0	0,80	2,07
OcOc38	1440	120	100	10	87,25	22,61	22,64	72,84	377,3	12,75	40,95	16,04	7,64	0,03	0,26	6,06	16,26
OcOc39	1441	90	100	10	13,36	7,34	7,88	73,40	44,6	86,64	4,09	1,60	0,32	0	0	1,95	5,39
OcOc40	1440	110	100	10	72,81	25,24	23,68	74,18	369,5	27,19	31,99	12,48	3,12	0	0,13	6,48	18,62
OcOc41	1440	100	100	10	41,41	19,90	18,85	74,20	193,8	58,59	14,93	5,74	0,85	0	0,04	5,12	14,73

Versuch	t min	T °C	c(Rh) Gew.-ppm	P/Rh	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcOc42	1440	100	100	10	35,16	15,95	14,90	74,54	134,9	64,84	12,52	4,96	1,74	0	0,01	4,06	11,88
OcOc43	1125	100	100	10	22,72	10,81	10,43	74,56	73,0	77,28	8,42	3,29	0,19	0	0	2,75	8,06
OcOc44	1440	100	100	10	18,80	9,74	8,75	75,51	118,7	81,20	6,53	2,54	0	0	0	2,38	7,35
OcOc45	1274	100	100	10	35,78	14,90	14,67	74,38	127,9	64,22	13,05	5,28	2,54	0	0,03	3,81	11,06
OcOc46	1444	100	100	10	15,35	0,44	6,21	75,17	554,5	84,65	6,00	2,34	0,05	0	0	1,73	5,23
OcOc48	1440	110	100	10	66,08	23,36	22,71	74,33	223,3	33,92	28,99	11,31	2,43	0	0,10	5,97	17,29
OcOc49	270	100	100	10	10,50	4,51	5,47	74,48	134,2	89,50	4,32	1,68	0	0	0	1,15	3,36
OcOc50	1142	100	100	10	22,35	10,70	11,70	74,59	112,2	77,65	8,42	3,23	0	0	0	2,72	7,98
OcOc51	1213	100	100	10	26,96	12,69	13,10	74,52	107,3	73,04	10,24	3,95	0,08	0	0,02	3,23	9,44
OcOc52	180	100	100	10	6,55	2,74	3,50	75,03	145,0	93,45	2,77	1,04	0	0	0	0,68	2,06
OcOc53	1321	100	100	10	18,17	8,83	9,04	75,25	62,8	81,83	6,72	2,62	0	0	0	2,19	6,65
OcOc54	1430	100	100	10	21,85	10,33	20,81	75,09	139,4	78,15	8,24	3,17	0,11	0	0	2,57	7,76
OcOc55	1438	110	100	10	65,12	22,11	22,28	74,41	293,0	34,88	29,18	11,40	2,43	0	0,09	5,63	16,39
OcOc56	332	100	100	10	9,56	4,80	3,91	74,98	66,5	90,44	3,45	1,32	0	0	0	1,20	3,60
OcOc57	1443	110	100	10	62,17	20,85	20,56	74,33	347,9	37,83	28,11	11,01	2,22	0	0,09	5,33	15,43
OcOc58	1440	100	100	10	17,44	8,47	10,03	75,07	85,1	82,56	6,46	2,50	0	0	0	2,11	6,36
OcOc59	1320	100	100	10	25,65	13,14	12,89	74,67	145,6	74,35	8,98	3,47	0,07	0	0	3,33	9,81
OcOc60	1441	100	100	10	28,75	13,30	14,17	74,45	127,1	71,25	10,87	4,25	0,32	0	0,02	3,39	9,89
OcOc61	1440	105	100	10	52,11	19,99	20,33	74,28	158,7	47,89	22,12	8,59	1,42	0	0	5,14	14,85
OcOc62	1443	105	100	10	28,53	12,53	12,56	75,35	118,1	71,47	11,42	4,42	0,17	0	0	3,09	9,44
OcOc63	1440	70	100	10	1,09	0,69	2,06	74,35	45,7	98,91	0,28	0,12	0	0	0	0,18	0,51
OcOc64	1211	110	100	10	59,33	20,16	20,79	74,23	306,9	40,67	26,72	10,43	2,02	0	0,08	5,17	14,90
OcOc66	1300	100	100	10	24,37	9,78	14,80	75,36	119,6	75,63	10,34	4,06	0,20	0	0	2,41	7,37
OcOc67	1440	100	2	10	98,27	65,10	67,19	60,52	23604,8	1,73	10,14	3,58	19,45	2,14	4,17	23,21	35,58
OcOc68	1440	100	2	20	98,16	65,33	67,33	61,11	24642,1	1,84	10,36	3,66	18,81	1,97	4,00	23,09	36,27
OcOc69	250	100	100	0	98,64	82,40	82,87	56,29	1563,5	1,36	4,41	1,53	10,31	5,58	8,20	29,99	38,63
OcOc71	2695	100	500	92	3,84	1,57	4,98	81,38	2,3	96,16	2,07	0,15	0,06	0,01	0,05	0,28	1,22
OcOc72	1059	100	2	20	98,35	61,22	61,45	62,48	28646,3	1,65	13,31	4,65	19,17	1,37	3,29	21,22	35,34
OcOc73	444	120	2	20	98,34	40,81	42,68	58,17	46596,8	1,66	16,15	6,03	35,35	2,19	3,52	14,69	20,42
OcOc74	360	120	2	20	97,38	29,34	29,10	64,37	35111,4	2,62	26,73	10,05	31,27	0,50	1,37	9,79	17,68

Unverändert: P: 70 bar; α: 60 Gew.%; γ: 0 Gew.-ppm; Öl: 1-Octen;

Tabelle 9.16: Versuchsreihe Oc70rh

Versuch	t min	T °C	γ %	c(Rh) ppm	P/Rh	c(P) ppm	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	r ₀ mol h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
Oc70rh1	1438	85	9,89	98	10,2	4842	50,35	40,42	39,75	71,22	636,3	0,59	49,65	6,89	2,58	0,45	0	0,05	11,62	28,76
Oc70rh2	1435	85	10,06	50	10,2	2470	73,40	50,28	53,83	70,18	1482,1	0,70	26,60	16,06	5,98	1,09	0	0,13	14,95	35,20
Oc70rh3	1436	85	9,96	20	10,2	988	97,87	86,99	89,09	60	5026,8	0,93	2,13	3,38	1,13	6,37	2,99	5,79	31,29	46,93
Oc70rh4	1442	85	10,06	10	10,2	494	98,99	91,34	93,90	57,95	9480,7	0,86	1,01	2,05	0,66	4,94	4,27	7,35	33,52	46,20
Oc70rh5	1440	85	9,95	5	10,2	247	98,44	77,52	72,75	63,40	9069,9	0,34	1,56	10,92	2,05	7,96	0,97	2,96	26,93	46,65
Oc70rh6	1441	85	9,9	98	20,0	9513	38,33	34,14	28,51	68,94	272,0	0,26	61,67	2,50	0,91	0,79	0,13	0,35	10,45	23,20
Oc70rh7	1440	85	9,7	50	20,0	4854	41,97	34,77	35,44	70,96	566,1	0,27	58,03	4,90	1,83	0,47	0	0,05	10,08	24,64
Oc70rh8	1445	85	9,8	25	20,0	2427	58,02	42,73	42,95	70,80	1388,2	0,33	41,98	10,65	3,98	0,67	0	0,09	12,45	30,19
Oc70rh9	1440	85	9,9	20	20,0	1941	71,84	48,60	50,84	70,13	1793,0	0,33	28,16	16,15	6,03	1,06	0	0,13	14,48	34,00
Oc70rh10	1444	85	9,8	10	20,0	971	95,90	67,25	69,29	67,16	4449,8	0,40	4,10	17,23	6,11	5,32	0,15	1,06	21,69	44,35
Oc70rh11	1430	85	9,8	5	20,0	485	98,50	82,61	83,57	60,45	15706,9	0,64	1,50	5,45	1,82	8,63	2,14	4,80	29,93	45,74
Oc70rh12	1445	85	10,0	100	4,9	2381	98,95	87,53	89,21	60,60	2561,0	2,45	1,05	3,23	1,02	7,18	2,69	5,48	31,27	48,09
Oc70rh13	1439	85	9,6	50	5	1209	99,75	97,75	100,03	56,86	5851,0	2,73	0,25	0,47	0,11	1,43	5,88	9,15	35,69	47,03
Oc70rh15	1440	85	9,7	500	10	24267	25,04	24,26	22,00	71,52	46,2	0,22	74,96	0,47	0,22	0,10	0	0	6,91	17,35
Oc70rh17	3816	85	9,9	500	10	24267	36,21	34,89	33,18	72,08	43,4	0,21	63,79	0,67	0,32	0,33	0	0	9,74	25,15
Oc70rh18	1440	85	10,0	399	10	19355	28,43	27,42	25,64	71,42	70,9	0,27	71,57	0,30	0	0,71	0	0	7,84	19,59
Oc70rh19	1440	85	9,8	299	10	14532	31,66	30,06	28,61	71,27	118,4	0,34	68,34	1,07	0,43	0,10	0	0	8,64	21,43
Oc70rh20	1440	85	9,9	199	10	9673	39,20	35,67	34,19	71,09	247,5	0,47	60,80	2,44	0,94	0,15	0	0	10,31	25,36
Oc70rh21	1439	100	9,8	500	10	24267	18,18	16,06	14,62	76,06	62,1	0,29	81,82	1,39	0,63	0,11	0	0	3,84	12,21
Oc70rh22	1436	100	9,7	296	10	14389	25,05	20,47	17,81	75,04	160,8	0,46	74,95	3,11	1,28	0,19	0	0	5,11	15,36
Oc70rh23	1220	85	9,9	503	19,8	48448	6,08	5,84	6,83	72,34	14,1	0,07	93,92	0,17	0,08	0	0	0	1,61	4,22
Oc70rh24	1440	85	10,1	503	19,8	48448	7,35	7,09	8,40	72,51	12,8	0,06	92,65	0,17	0,09	0	0	0	1,95	5,14
Oc70rh25	1440	85	10,0	391	19,8	37646	10,68	10,49	10,86	71,98	16,7	0,06	89,32	0,13	0,07	0	0	0	2,94	7,55
Oc70rh26	1442	85	10,0	297	19,8	28601	14,58	14,17	15,97	71,39	34,4	0,10	85,42	0,24	0,11	0,06	0	0	4,06	10,12
Oc70rh27	1381	100	9,8	503	19,8	48448	9,96	9,32	10,75	77,20	13,9	0,07	90,04	0,40	0,23	0	0	0	2,13	7,20
Oc70rh28	1440	85	9,6	201	19,8	19337	20,16	19,49	20,41	71,23	75,3	0,15	79,84	0,41	0,18	0,08	0	0	5,61	13,88
Oc70rh29	1440	85	10,1	102	19,8	9870	32,62	29,15	28,27	71,10	208,5	0,20	67,38	2,20	0,85	0,43	0	0	8,42	20,72
Oc70rh30	7159	85	10,3	503	19,8	48448	23,87	23,19	34,78	73,21	10,6	0,05	76,13	0,40	0,24	0,04	0	0	6,21	16,98
Oc70rh31	1443	100	19,8	500	10	24267	20,21	17,72	15,47	75,98	53,2	0,23	79,79	1,54	0,70	0,26	0	0	4,26	13,46
Oc70rh32	1440	100	29,9	500	10	24267	21,28	18,82	17,49	75,69	36,7	0,14	78,72	1,50	0,68	0,28	0	0	4,58	14,25

Unverändert: P: 70 bar; α : 60 Gew.%; Öl: 1-Octen; Tensid: Lutensol® ON 70

Tabelle 9.17: Versuchsreihe OcTPP

Versuch	t min	P/Rh	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcTPP3	90	10,0	95,12	89,08	89,03	55,86	13371,8	4,88	2,68	0,90	2,47	6,83	9,56	32,08	40,60
OcTPP4	90	10,0	2,77	2,54	2,76	72,26	368,8	97,23	0,17	0,06	0	0	0	0,70	1,83
OcTPP5	182	10,0	7,00	6,70	6,94	72,62	453,4	93,00	0,22	0,07	0	0	0	1,84	4,87
OcTPP6	180	10,0	3,62	3,39	3,40	72,78	215,1	96,38	0,16	0,07	0	0	0	0,92	2,46
OcTPP7	103	10,0	3,73	3,40	3,13	73,59	357,2	96,27	0,23	0,10	0	0	0	0,90	2,50
OcTPP8	180	10,0	6,01	5,60	4,67	72,43	301,9	93,99	0,21	0,20	0	0	0	1,54	4,06
OcTPP9	185	10,0	8,71	8,23	8,53	72,41	558,6	91,29	0,37	0,11	0	0	0	2,27	5,96
OcTPP10	545	10,0	60,88	58,18	60,10	72,62	634,0	39,12	1,56	0,59	0,56	0	0	15,93	42,25
OcTPP11	247	10,0	25,39	23,19	22,60	73,13	933,5	74,61	0,92	0,36	0,92	0	0	6,23	16,96
OcTPP12	60	10,0	2,97	2,82	2,76	72,64	554,6	97,03	0,15	0	0	0	0	0,77	2,05
OcTPP13	122	10,0	6,42	6,10	6,48	72,51	585,3	93,58	0,17	0,14	0	0	0	1,68	4,42
OcTPP14	145	20,0	13,80	13,11	12,67	72,50	735,2	86,20	0,19	0,50	0	0	0	3,61	9,50
OcTPP15	312	10,0	21,19	20,19	19,59	72,82	881,6	78,81	0,62	0,27	0,11	0	0	5,49	14,70
OcTPP18	182	10,0	89,58	42,77	42,87	72,34	2484,9	10,42	31,02	11,63	4,16	0	0,30	11,75	30,72
OcTPP19	304	10,0	99,24	95,19	95,26	55,34	2897,5	0,76	0,99	0,30	2,77	8,11	11,00	33,98	42,10
OcTPP20	187	10,0	33,30	29,99	33,34	73,58	1203,2	66,70	2,33	0,90	0,07	0	0	7,92	22,07
OcTPP21	185	10,0	8,72	8,28	8,14	72,32	219,9	91,28	0,32	0,13	0	0	0	2,29	5,99
OcTPP22	184	10,0	99,33	94,22	94,87	54,08	1602,8	0,67	1,31	0,41	3,40	8,40	11,11	34,31	40,40
OcTPP23	180	10,0	99,41	95,05	96,48	55,62	6888,9	0,59	1,41	0,42	2,54	7,76	10,64	34,01	42,63
OcTPP24	150	10,0	99,52	90,82	91,06	56,42	6336,0	0,48	2,15	0,72	5,84	6,72	9,58	32,47	42,04
OcTPP25	182	10,0	93,17	54,24	-	72,68	-	6,83	25,56	9,60	3,77	0	0,40	14,71	39,13
OcTPP26	180	10,0	7,46	6,80	20,01	73,28	1364,8	92,54	0,43	0,17	0,06	0	0	1,82	4,98
OcTPP27	200	10,0	43,87	34,83	31,88	74,16	1043,5	56,13	6,15	2,38	0,51	0	0	9,00	25,83
OcTPP28	180	10,0	99,16	93,99	93,11	55,28	5217,4	0,84	1,46	0,46	3,25	7,75	10,62	33,82	41,80
OcTPP29	332	10,0	91,50	61,88	67,47	73,24	1221,0	8,50	19,79	7,52	2,31	0	0,34	16,47	45,07
OcTPP30	180	10,0	96,94	56,13	55,54	71,13	2726,8	3,06	25,00	9,05	6,75	0,08	0,68	15,98	39,39
OcTPP31	90	10,0	20	14,27	13,90	74,46	1473,2	80	4,02	1,56	0,15	0	0	3,64	10,63
OcTPP32	119	10,0	35,89	22,29	19,96	74,42	1444,7	64,11	9,38	3,62	0,61	0	0	5,70	16,59
OcTPP33	121	10,0	15,23	10,40	9,88	74,54	555,1	84,77	3,41	1,31	0,10	0	0	2,65	7,75
OcTPP34	88	10,0	88,17	42,75	42,37	72,67	3830,8	11,83	30,14	11,44	3,85	0	0,25	11,62	30,89
OcTPP35	120	10,7	14,22	13,42	12,96	73,03	1048,3	85,78	0,57	0,23	0	0	0	3,62	9,80

Versuch	t min	P/Rh	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcTPP36	150	10,7	7,96	7,62	6,71	72,61	541,6	92,04	0,24	0,10	0	0	0	2,09	5,53
OcTPP37	122	10,7	2,82	2,59	2,12	72,92	180,7	97,18	0,07	0,16	0	0	0	0,70	1,89
OcTPP38	180	10,7	9,96	9,22	8,11	73,25	429,9	90,04	0,47	0,19	0,08	0	0	2,46	6,75
OcTPP39	60	10,7	2,81	2,48	1,17	72,86	219,7	97,19	0,08	0,25	0	0	0	0,67	1,81
OcTPP40	91	9,9	3,20	2,95	2,69	72,84	335,6	96,80	0,17	0,07	0	0	0	0,80	2,15
OcTPP41	180	9,9	84,25	40,63	39,83	72,75	1467,9	15,75	29,28	11,18	3,16	0	0,21	11,02	29,41
OcTPP42	244	9,9	55,31	46,70	45,17	73,87	1060,2	44,69	5,86	2,27	0,49	0	0,06	12,19	34,45
OcTPP43	241	9,9	15,39	14,73	13,80	72,62	362,6	84,61	0,46	0,20	0	0	0	4,03	10,70
OcTPP44	240	9,9	11,85	11,13	11,27	72,99	276,2	88,15	0,51	0,21	0	0	0	3,01	8,12
OcTPP45	180	9,9	53,40	27,54	27,00	73,89	1236,9	46,60	17,92	6,89	1,05	0	0,07	7,17	20,30
OcTPP46	122	9,9	97,15	57,78	55,33	68,56	3323,0	2,85	21,27	7,65	10,45	2,40	1,30	17,01	37,08
OcTPP47	120	9,9	97,28	57,97	57,85	68,27	3408,2	2,72	20,89	7,47	10,95	0,28	1,44	17,85	38,40
OcTPP48	123	9,9	72,14	40,90	40,86	73,86	2669,3	27,86	21,46	8,24	1,55	0	0,13	10,66	30,11
OcTPP49	120	9,9	15,72	12,45	13,77	74,10	632,9	84,28	2,35	0,91	0	0	0	3,23	9,23
OcTPP50	121	9,9	9,00	7,90	7,82	73,73	554,5	91,00	0,79	0,31	0	0	0	2,07	5,82
OcTPP51	120	9,9	11,81	8,92	8,54	74,38	576,2	88,19	2,09	0,81	0	0	0	2,29	6,63
OcTPP52	122	10,2	6,22	5,94	5,35	72,39	413,9	93,78	0,19	0,09	0	0	0	1,64	4,30
OcTPP53	120	10,2	9,07	8,76	8,41	72,45	686,5	90,93	0,22	0,10	0	0	0	2,41	6,34
OcTPP54	300	10,2	25,48	24,74	24,16	72,28	596,9	74,52	0,47	0,21	0,06	0	0	6,86	17,88
OcTPP55	301	10,2	20,05	19,39	19,55	72,36	513,0	79,95	0,44	0,19	0,04	0	0	5,36	14,03
OcTPP56	300	10,2	10,54	9,98	9,63	72,47	265,9	89,46	0,32	0,14	0,11	0	0	2,75	7,23
OcTPP57	301	10,2	12,52	11,91	11,37	72,93	330,5	87,48	0,42	0,18	0	0	0	3,22	8,69
OcTPP58	301	10,2	11,66	11,27	10,55	72,63	389,1	88,34	0,27	0,12	0	0	0	3,08	8,19
OcTPP59	312	10,2	19,68	18,04	17,68	73,51	505,6	80,32	1,17	0,46	0	0	0	4,78	13,27
OcTPP60	301	10,2	30,38	28,57	29,08	73,02	786,8	69,62	1,21	0,49	0,11	0	0	7,71	20,86
OcTPP61	240	10,2	35,15	31,57	29,93	73,66	903,1	64,85	2,47	0,97	0,14	0	0	8,32	23,26
OcTPP62	189	10,2	57,58	48,85	54,20	73,81	1866,3	42,42	5,91	2,32	0,50	0	0,06	12,78	36,01
OcTPP63	30	0,0	89,25	41,79	40,44	72,23	17404,4	10,75	31,34	11,87	4,26	0	0,28	11,53	29,98
OcTPP64	90	0,0	99,34	94,14	98,76	54,81	19417,2	0,66	1,40	0,45	3,36	7,87	10,68	34,16	41,43
OcTPP65	60	0,0	97,83	60,30	59,17	63,99	13795,4	2,17	15,00	5,23	17,30	0,99	2,73	20,37	36,20
OcTPP66	90	0,0	99,21	92,83	94,54	54,85	16713,5	0,79	1,84	0,60	3,94	7,68	10,47	33,71	40,96
OcTPP67	120	3,0	99,08	91,80	91,94	55,63	13013,8	0,92	2,01	0,66	4,61	7,21	9,99	33,10	41,50

Versuch	t min	P/Rh	X _{GC} %	Y _{GC} %	Y _{Dr} %	n/iso %	TOF ₀ h ⁻¹	1-Octen mol-%	trans- 2-Octen	cis-2- Octen	3- Octen	2-Propyl- hexanal	2-Ethyl- heptanal	iso- Nona.	n- Nona.
OcTPP68	180	5,0	48,04	33,62	33,92	74,20	605,0	51,96	9,92	3,85	0,65	0	0,05	8,66	24,91
OcTPP69	179	5,0	11,91	10,59	10,32	73,69	141,3	88,09	0,95	0,37	0	0	0	2,79	7,80
OcTPP70	179	5,0	98,51	85,52	86,75	57,55	4169,1	1,49	3,43	1,17	8,39	5,51	8,29	30,45	41,27
OcTPP71	180	5,0	99,55	95,73	96,67	55,66	5784,0	0,45	0,91	0,28	2,63	7,80	10,85	34,18	42,90
OcTPP72	184	5,0	61,28	42,23	40,27	74,12	976,7	38,72	13,11	5,06	0,88	0	0,09	10,91	31,23
OcTPP73	180	5,0	23,68	19,85	19,45	73,95	598,0	76,32	2,70	1,05	0,09	0	0	5,17	14,68
OcTPP74	62	0,0	96,89	69,07	69,65	60,36	13218,4	3,11	8,27	2,88	16,68	2,58	4,85	24,43	37,20
OcTPP75	61	0,0	97,40	62,23	62,83	62,86	16821,9	2,60	12,74	4,41	18,02	1,32	3,25	21,42	36,24
OcTPP76	60	0,0	97,31	55,26	54,43	66,27	13443,5	2,69	20,01	7,07	14,98	0,48	1,78	17,88	35,12
OcTPP77	60	0,0	98,21	76,15	77,40	58,27	19026,0	1,79	5,96	2,07	14,03	4,03	6,53	27,37	38,22
OcTPP78	183	3,0	88,03	64,14	62,26	73,92	3458,1	11,97	16,06	6,13	1,71	0,13	0,40	16,59	47,02
OcTPP79	301	5,0	25,14	21,78	21,96	73,83	356,9	74,86	2,35	0,93	0,07	0	0	5,70	16,08
OcTPP80	303	7,0	20,38	19,18	18,51	73,08	333,5	79,62	0,85	0,35	0	0	0	5,16	14,02
OcTPP81	183	7,0	47,19	39,28	37,84	74,02	1810,4	52,81	5,63	2,18	0,11	0	0,05	10,19	29,04
OcTPP82	300	10,0	37,59	35,43	34,29	73,03	726,0	62,41	1,49	0,61	0,06	0	0	9,55	25,88
OcTPP83	301	10,0	18,79	17,98	18,03	72,67	527,9	81,21	0,57	0,24	0	0	0	4,91	13,07
OcTPP84	301	10,0	28,18	27,13	26,36	72,67	543,8	71,82	0,74	0,32	0	0	0	7,41	19,71
OcTPP85	300	9,5	25,73	24,81	24,44	72,64	662,5	74,27	0,64	0,28	0	0	0	6,79	18,02
OcTPP86	191	9,5	82,75	74,90	73,18	73,35	4268,3	17,25	5,26	2,05	0,55	0	0,13	19,92	54,85
OcTPP87	180	9,5	98,33	94,42	95,70	71,64	7373,0	1,67	2,33	0,87	0,72	0,05	0,59	26,60	67,19
OcTPP88	60	9,5	74,04	38,50	37,97	73,49	7003,9	25,96	24,34	9,34	1,87	0	0,14	10,17	28,19
OcTPP89	180	9,5	98,24	73,92	74,17	61,14	3593,5	1,76	7,50	2,59	14,24	2,58	5,06	25,76	40,52
OcTPP90	63	9,5	68,44	35,48	34,96	73,53	5346,0	31,56	22,63	8,68	1,66	0	0,14	9,35	25,98
OcTPP91	92	9,5	97,50	58,08	58,33	65,61	6158,6	2,50	17,69	6,21	15,52	0,61	2,10	19,05	36,33
OcTPP92	92	9,5	96,90	54,84	55,21	67,79	5647,2	3,10	22,08	7,93	12,05	0,29	1,42	17,12	36,02

Unverändert: P: 70 bar; T: 100° C; c(Rh): 20 Gew.-ppm; c(Öl): 3 mol/L; Olefin/Rh-Verh.: 20000; Lsgm.: Toluol; Ligand: TPP

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Jörg Kupka
Geburtsdatum: 30. Mai 1975
Geburtsort: Hamburg
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1981-83 In Hamburg
1983-84 Colegio Aleman in Guadalajara/Mexiko
1984-91 In Clausthal-Zellerfeld
1991-92 Colegio Aleman in Guadalajara/Mexiko
1992-94 In Clausthal-Zellerfeld, Abschluss Abitur

Studium:

10/1994-07/2000 Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig
08/1999-01/2000 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie mit dem Titel:
„Hydroformylierung von 1-Octen mit Alkylpolyethylenglykolethern“
Betreuer: Prof. Dr. A. Schumpe

Promotion und Berufstätigkeit:

seit 09/2000 Anfertigung der vorliegenden Promotion am
Institut für Technische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig
Betreuer: Prof. Dr. A. Schumpe
seit 09/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig